
LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C139.S6 L9 2 STOR
Handbuch der Soda-industrie und ihrer Ne
24503285696



Handbuch

der

Soda-Industrie

und

ihrer Nebenzweige.

Zweiter Band.

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren.

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige.

Von

Dr. Georg Lunge,
Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich.

Zweite,
vollkommen umgearbeitete Auflage.

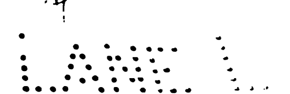
Zweiter Band.

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren.

Mit 300 eingedruckten Holzstichen.

(Zugleich als achte Lieferung von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. Neue Folge.)

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1894.







Handbuch

der

Soda-Industrie

und

ihrer Nebenzweige.

Zweiter Band.

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Handbuch

der

Soda-Industrie

und

ihrer Nebenzweige.

Von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich.

Zweite,

vollkommen umgearbeitete Auflage.

Zweiter Band.

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren.

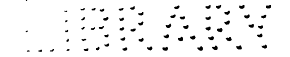
Mit 300 eingedruckten Holzstichen.

(Zugleich als achte Lieferung von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. Neue Folge.)

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1894.



Vorwort zur zweiten Auflage.

In allen wesentlichen Stücken gilt von der Neubearbeitung des zweiten Bandes dasselbe, was in der Vorrede zum ersten Bande gesagt ist. Das Anwachsen des Stoffes machte es unvermeidlich, den schon in der ersten Auflage sehr starken zweiten Band diesmal zu theilen. Der jetzige zweite Band umfaßt das Sulfat, die Salzsäure und das Leblanc-Sodaverfahren, einschließlich der kaustischen Soda und Schwefelregeneration, und bildet ein für diese Industriezweige abgeschlossenes Ganzes. Der dritte Band wird das Ammoniaksodaverfahren, die übrigen Verfahren und Vorschläge für Sodafabrikation, die Elektrolyse und die Industrie des Chlors enthalten.

Zürich, im October 1894.

Der Verfasser.



Inhaltsverzeichniß.

Seite

Einleitung.

Wir besprechen in diesem Bande einen Complex von Fabrikationsoperationen, der, zusammen mit der im ersten Bande behandelten Schwefelsäurefabrikation, fast drei Viertel eines Jahrhunderts den Inbegriff der „Sodafabrikation“, sowie sie sich als wirkliche Großindustrie darstellte, im Wesentlichen ausgemacht hat, unbeschadet einer Menge von mehr oder weniger gelungenen Versuchen zur Erreichung des Zieles auf anderen Wegen, als dem, der ihm von Leblanc vor 100 Jahren vorgezeichnet worden war. Die allermeisten dieser Versuche haben keinerlei oder doch keinen dauernden Erfolg gehabt; andere, anfänglich kaum beachtet, haben sich als lebensfähig erwiesen, und einer derselben hat sich auf das mächtigste entwickelt, so daß er, in Verbindung mit anderen Verfahren, sogar berufen scheint, das Leblanc-Verfahren in nicht allzu ferner Zukunft ganz zu stürzen. Trotzdem muß dieses letztere nach wie vor beschrieben werden, nicht nur darum, weil es doch sicher noch immer für einige Zeit eine wichtige Industrie bilden wird, sondern auch darum, weil die Grundoperationen desselben, das Schmelzen, Auslaugen, Calciniren u. s. w., vorbildlich für das Gesammtgebiet der chemischen Technologie sind und fortwährend Anwendung in anderen Theilen dieser Wissenschaft finden; endlich darum, weil die Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften der Producte und die der Umwandlung der gewöhnlichen Soda in Krystallsoda, Aetznatron u. s. w. auch heute noch wie bei der alten Fabrikation gelten, und es zur Zeit noch fast gewaltsam scheinen möchte, sie von dieser loszutrennen.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß das erste Stadium des Leblanc-Verfahrens, nämlich die Umwandlung von Chlornatrium durch Schwefelsäure in Natriumsulfat und Salzsäure, selbst nach Aufgabe der Umwandlung des Natriumsulfats in Soda immer noch eine namhafte Industrie verbleiben wird, in der stetige Fortschritte zu verzeichnen sind. Wir beginnen daher naturgemäß mit der Sulfatindustrie und verbinden hierbei mit der Beschreibung des auch heute noch gebräuchlichsten, älteren Verfahrens eine solche des Hargreaves-Verfahrens, sowie aller übrigen sich auf Sulfat und Salzsäure beziehenden Thatsachen und Vorschläge. Hierauf folgt die Beschreibung der eigentlichen Sodafabrikation nach Leblanc bis an ihre letzten Ausläufer, während die übrigen Sodafabrikationsverfahren, einschließlich des Ammoniakverfahrens, und die gesammte Industrie des Chlors einem dritten Bande vorbehalten bleibt.

Erstes Capitel.

Eigenschaften und natürliches Vorkommen der Ausgangsmaterialien und Producte der Sodafabrikation.

Wir behandeln in diesem Capitel von den in der Natur vorkommenden Ausgangsmaterialien der Sodafabrikation nur das Chlornatrium, das sowohl als chemisches Individuum, wie auch als Rohstoff und künstliches Erzeugniß Interesse für uns hat. Kalkstein und Kohle werden erst in einem späteren Capitel besprochen werden, da bei ihnen nur die für das Leblanc-Verfahren wichtigen Eigenschaften dieser Rohstoffe zu erwähnen sind.

Von den Endproducten behandeln wir hier das Sulfat, die Salzsäure, die Carbonate des Natrons, das Natriumhydrat und das Thiosulfat als chemisch reine Körper, während die Besprechung der Handelsqualitäten erst am Schlusse der Beschreibung ihrer Fabrikation erfolgen wird.

I. Chlornatrium (Kochsalz).

Formel: $NaCl$. Es besteht aus 23,06 Natrium (39,410 Proc.) und 35,453 Chlor (60,590 Proc.). Es ist ein farbloser, durchsichtiger und glasglänzender Körper, und kommt als Steinsalz in großen Blöcken von diesen Eigenschaften vor; gewöhnlich ist es aber durch Unregelmäßigkeiten der Structur oder Kleinheit der Krystalle weiß, durchscheinend oder ganz undurchsichtig. Härte 2,5; specifisches Gewicht krystallisirt 2,162 bei 16°, nach dem Schmelzen 2,125 bis 2,150.

Das wasserfreie Chlornatrium krystallisirt im regulären System, fast immer in Würfeln. Bei Temperaturen über 0° krystallisirt das Salz im wasserfreien Zustande; die Krystalle schließen jedoch bei schneller Bildung ein wenig Mutterlauge ein, was beim Erhitzen ein „Verknistern“ durch Zersprengung der Krystalle unter Herumschleudern von kleinen Splitterchen bewirkt. Unter —10° scheidet sich aus gesättigter Kochsalzlösung ein Hydrat von der Formel $NaCl, 2H_2O$ in Form von sechsseitigen Tafeln oder Säulen aus, die schon wenig über

— 10° wieder in ein Haufwerk von wasserfreien Würfeln und gesättigter Mutterlauge zerfallen. Bei — 23° krystallisirt eine nadelige Masse von NaCl, 10 H_2O aus. Auch aus heißer salzsaurer Lösung soll nach Bevan das Chlornatrium mit 5,48 Proc. Wasser auskrystallisiren.

Das Chlornatrium schmilzt nach Carnelly (J. Chem. Soc. 1878, p. 280) bei 772°; nach den (jedenfalls zuverlässigeren) Bestimmungen von Victor Meyer und Riddle (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 2447) aber bei 851°. Bei höherer Temperatur verdampft es, besonders stark (schon in der Rothgluth) in einem Strome von Luft oder Wasserdampf; auch ohne dies bei Weißgluth in dicken Nebeln.

Das Kochsalz absorbirt die Wärmestrahlen gar nicht; reines Steinsalz läßt 92 Proc. derselben durch, während 8 Proc. an den Grenzflächen absorbirt werden.

Es ist selbst in ganz reinem Zustande nach Stas etwas hygroskopisch.

Löslichkeitsverhältnisse. Chlornatrium ist in warmem Wasser nur unbedeutend löslicher als in kaltem; Näheres in den unten folgenden Tabellen. Nach Bischof verändert es seine Löslichkeit durch Druck selbst bei 40 Atmosphären nicht. In absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. 100 Thle. Alkohol von 95,5 Proc. lösen nach Wagner 0,172 Thle. NaCl; 100 Thle. Alkohol von 75 Proc. bei 15° 0,7 Thle., bei 71,5° aber 1,03 Thle. NaCl. In Glycerin ist es löslich.

Beim Auflösen von 36 Thln. Kochsalz in 100 Thln. Wasser sinkt die Temperatur von 12,6° auf 10,1°; beim Vermischen von 36 Thln. Kochsalz mit 100 Thln. Schnee von — 1° fällt die Temperatur auf — 21,3°.

Für die Löslichkeit in Wasser berechnete Kopp aus Gay-Lussac's Versuchen folgende Formel. 100 Thle. Wasser lösen bei der Temperatur t an Kochsalz:

$$35{,}48 + 0{,}024748\,t - 0{,}00011\,t^2 + 0{,}0000026555\,t^3.$$

Nach Poggiale (mit dessen Versuchen diejenigen von Gay-Lussac sehr nahe übereinstimmen) lösen 100 Thle. Wasser

bei	— 15°	32,73	Thle. NaCl.		bei	40°	36,64	Thle. NaCl.
„	— 10°	33,49	„ „		„	60°	37,25	„ „
„	— 5°	34,22	„ „		„	70°	37,88	„ „
„	0°	35,52	„ „		„	80°	38,22	„ „
„	5°	35,63	„ „		„	90°	38,87	„ „
„	9°	35,74	„ „		„	100°	39,61	„ „
„	14°	35,87	„ „		„	109,7°	40,35	„ „
„	25°	36,13	„ „					

Nach Karsten enthält gesättigte Kochsalzlösung:

bei	— 14°	26,3	Thle. NaCl.		bei	15,3°	26,8	Thle. NaCl.
„	— 7,3°	26,4	„ „		„	20,3°	26,9	„ „
„	— 1,1°	26,5	„ „		„	25,0°	27,0	„ „
„	+ 4,7°	26,6	„ „		„	29,6°	27,1	„ „
„	10,1°	26,7	„ „		„	34,0°	27,2	„ „

bei	38,3°	27,3	Thle.	NaCl.	bei	78,4°	28,4	Thle.	NaCl.
„	42,4°	27,4	„	„	„	81,7°	28,5	„	„
„	46,4°	27,5	„	„	„	84,9°	28,6	„	„
„	50,3°	27,6	„	„	„	88,0°	28,7	„	„
„	54,1°	27,7	„	„	„	91,0°	28,8	„	„
„	57,8°	27,8	„	„	„	93,9°	28,9	„	„
„	61,4°	27,9	„	„	„	96,7°	29,0	„	„
„	64,9°	28,0	„	„	„	99,5°	29,1	„	„
„	68,3°	28,1	„	„	„	102,3°	29,2	„	„
„	71,7°	28,2	„	„	„	105,1°	29,3	„	„
„	75,1°	28,3	„	„	„	107,9°	29,4	„	„

Gesättigte Kochsalzlösung siedet nach Karsten unter einfachem Atmosphärendruck bei 109° und enthält 29,4 bis 29,5 Proc. NaCl.

Specifische Gewichte von Kochsalzlösungen.

Proc. NaCl.	Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{15^0}$ (Gerlach)	Spec. Gew. bei 20° (Schiff)	Proc. NaCl.	Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{15^0}$ (Gerlach)	Spec. Gew. bei 20° (Schiff)
1	1,00725	1,0066	15	1,11146	1,1090
2	1,01450	1,0133	16	1,11938	1,1168
3	1,02174	1,0201	17	1,12730	1,1247
4	1,02899	1,0270	18	1,13523	1 1327
5	1,03624	1,0340	19	1,14315	1,1408
6	1,04366	1,0411	20	1,15107	1,1490
7	1,05108	1,0483	21	1,15931	1,1572
8	1,05851	1,0556	22	1,16755	1,1655
9	1,06593	1,0630	23	1,17580	1,1738
10	1,07335	1,0705	24	1,18404	1,1822
11	1,08097	1,0781	25	1,19228	1,1906
12	1,08859	1,0857	26	1,20098	1,1990
13	1,09622	1,0934	26,4	1,20433	—
14	1,10384	1,1012	27	—	1,2075

Die Gegenwart fremder Salze erhöht meist die Löslichkeit des Chlornatriums, besonders beim Erhitzen; doch nicht diejenige anderer Chloride. So ist es z. B. in concentrirter Chlormagnesiumlösung kaum löslich; ebenso fällen Chlorammonium, Chlorkalium, Natriumnitrat das Chlornatrium aus dessen concentrirten Lösungen. Auch in Salzsäure ist dieses weniger löslich als in Wasser, und wird aus seiner wässerigen Lösung durch einen Strom von HCl fast vollständig ausgefällt. Seine Löslichkeit nimmt mit steigendem Säuregehalt ab (Ditte, Compt. rend. 1881, p. 156).

Gefrierpunkte von Kochsalzlösungen nach Karsten (abgekürzt):

NaCl Proc.	Gefrierpunkt	NaCl Proc.	Gefrierpunkt
1	— 0,76°	14	— 10,29°
2	— 1,52°	15	— 10,99°
3	— 2,28°	16	— 11,69°
4	— 3,03°	17	— 12,39°
5	— 3,78°	18	— 13,07°
6	— 4,52°	19	— 13,76°
7	— 5,26°	20	— 14,44°
8	— 5,99°	21	— 15,11°
9	— 6,72°	22	— 15,78°
10	— 7,44°	23	— 16,45°
11	— 8,16°	24	— 17,11°
12	— 8,88°	25	— 17,77°
13	— 9,59°	26	— 18,42°

Nach Rüdorff erniedrigt jedes Procent NaCl den Gefrierpunkt des Wassers um 0,600°, bis zum Procentgehalte von 16 Proc.: darüber jedes Procent NaCl, $2 H_2O$ um 0,341°. (Dies stimmt nicht mit der Tabelle von Karsten.)

Aus Bischof's Beobachtungen berechnet Karsten folgende Verhältnißzahlen für die Verdunstung von Kochsalzlösungen gegenüber reinem Wasser bei Temperaturen von 7,5 bis 90°, die für jede Temperatur innerhalb dieser Grenzen die gleichen sein sollen. Wenn aus reinem Wasser in einer bestimmten Zeit das Volum 1 abdunstet, so beträgt unter völlig gleichen Umständen die Verdunstung

aus 5 proc. Kochsalzlösung ein Volum von 0,8768
„ 10 „ „ „ „ „ 0,7780
„ 15 „ „ „ „ „ 0,7044
„ 20 „ „ „ „ „ 0,6583
„ 25 „ „ „ „ „ 0,6429

(Die experimentellen Unterlagen für diese Tabelle sind kaum ganz genügend sicher; es wäre eine genauere Untersuchung dieses für die Salinentechnik sehr wichtigen Verhaltens sehr erwünscht.)

Siedepunkte der Kochsalzlösungen nach Karsten bei 766 mm Druck:

NaCl Proc.	Siedepunkt	NaCl Proc.	Siedepunkt	NaCl Proc.	Siedepunkt
1	100,21°	11	102,66°	21	105,81°
2	100,42°	12	102,94°	22	106,16°
3	100,64°	13	103,23°	23	106,52°
4	100,87°	14	103,53°	24	106,89°
5	101,10°	15	103,83°	25	107,27°
6	101,34°	16	104,14°	26	107,65°
7	101,59°	17	104,46°	27	108,04°
8	101,85°	18	104,79°	28	108,43°
9	102,11°	19	105,12°	29	108,83°
10	102,38°	20	105,46°	29,4	108,99°

Wärmecapacität und Wärmeleitung von Kochsalzlösungen nach Karsten (Werthe nur annähernd richtig):

NaCl Proc.	Wärme-capacität	Wärme-leitungsvermögen
1	1	1
5	0,9707	1,0302
10	0,9408	1,0629
15	0,9102	1,0987
20	0,8784	1,1384
25	0,8453	1,1830

Die Contraction bei der Bildung einer gesättigten (26,4 proc.) Kochsalzlösung verringert nach H. Schiff 100 Volum Wasser + NaCl auf 96,9 Volum der Lösung.

Die Bildungswärme eines Molecüls (58,5 g) NaCl aus Na und Cl ist im festen Zustande = + 97,3, im gelösten = + 96,2 W.-E. Die Neutralisationswärme von 40 g NaOH mit 36,5 g HCl in Gegenwart von 400 Molecülen Wasser ist + 13,745 W.-E. Die Lösungswärme von 1 Mol. NaCl in 200 Mol. Wasser ist = — 1,18 W.-E.

Zersetzungen. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt (trotz vieler Patente!) das Kochsalz in höchst unbedeutendem Grade. Schwefelwasserstoff im Ueberschusse verwandelt bis 15 Proc. NaCl in Na_2S, noch mehr in Gegenwart von Wasserdampf. Auch Kohlensäure macht aus Kochsalz nach H. Müller ein wenig HCl frei. Bei mehrmaligem Abdampfen mit Salpetersäure oder Oxalsäure geht es vollständig in Nitrat bezw. Oxalat über. Die Wirkung der Schwefelsäure auf NaCl wird später ausführlich besprochen werden.

Feuchtes Kochsalz, gemengt mit Aetzkalk, giebt an der Luft Efflorescenzen von Natriumcarbonat. Mit Bleioxyd zerlegt es sich in Aetznatron und Chlorblei (Scheele).

Vorkommen des Chlornatriums in der Natur.

Das Kochsalz ist das weitaus am häufigsten und in größter Menge vorkommende lösliche Alkalisalz. Es findet sich in vier Hauptformen vor: aufgelöst im Meerwasser, dann in Salzseen und Salzsteppen, ferner als Steinsalz, Salzthon u. dgl. und endlich als Salzquellen (Soolen), welche letztere entweder natürliche oder künstlich erhaltene sind. Wir können hier die Gewinnung des Kochsalzes in allen diesen verschiedenen Formen nicht ausführlich behandeln und beschränken uns auf einige kurze Notizen und eine Reihe von Analysen.

Im Meerwasser macht das Kochsalz etwa vier Fünftel aller festen Bestandtheile aus; seine absolute Menge beträgt im offenen Ocean zwischen 28 und 36 g im Liter, meist nur 33 g, doch in der Ostsee nur 4,8, im Schwarzen Meere 15,9 g. An vielen Orten, jedoch nur in wärmerem Klima, wird aus dem Meerwasser durch freiwillige Verdunstung an der Luft Seesalz gewonnen, namentlich in Frankreich, Italien, Spanien, Oesterreich (am Adriatischen Meere), Südrußland (Krim) u. s. w.

Die Gewinnung des Salzes aus dem Meerwasser ist eine principiell sehr einfache Sache, wird aber dadurch erheblich erschwert und zu einer Kunst gemacht, daß man enorm große Wassermengen auf verhältnißmäßig noch viel größeren Oberflächen zu behandeln hat, und ferner dadurch, daß es gilt, das Chlornatrium möglichst frei von den Mutterlaugensalzen zu erhalten. Ausnahmsweise erstreckt sich die Arbeit auch auf Verwerthung der letzteren auf Bittersalz, Glaubersalz, Chlorkalium, Chlormagnesium ꝛc. Ich verweise in Bezug auf die Meersalinen-industrie besonders auf die von Naville herrührende Beschreibung in der französischen Ausgabe dieses Werkes (Lunge & Naville, Traité de la fabrication de la soude, t. II, p. 27—46); ferner auf meine Beschreibung der Meersaline Giraud-en-Camargne (Chem. Ind. 1883, S. 225), in der die weitaus vollkommenste Ausbeutung auf Nebenproducte stattfindet. Hier seien nur die Analysen einer Anzahl von Seesalzen mitgetheilt.

Analysen von Seesalz (aus Stohmann-Kerl 5, 70).

Nr.	NaCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	Na_2SO_4	Unlöslich	H_2O
1	95,91	—	0,46	0,49	0,40	0,16	2,58
2	96,35	—	0,50	0,45	0,51	0,07	2,12
3	95,19	1,69	—	0,56	—	—	2,45
4	89,19	6,20	—	0,81	—	0,20	3,60
5	80,09	7,27	—	3,57	—	0,20	8,36
6	91,14	3,54	0,70	0,33	—	—	4,20
7	93,17	3,50	1,10	1,50	—	0,20	—
8	98,80	0,50	0,50	0,10	—	0,10	—
9	93,55	1,75	2,80	1,50	—	0,40	—
10	96,50	0,25	0,32	0,83	—	0,10	1,95
11	95,86	0,35	0,24	1,30	—	0,15	2,10
12	92,46	0,66	0,55	2,28	—	0,95	3,10
13	96,42	0,42	0,20	1,95	—	1,00	—
14	97,20	0,50	0,40	1,20	—	0,70	—
15	95,11	1,30	0,23	0,90	—	0,10	2,35
16	87,97	0,50	1,58	1,65	—	0,80	7,50

1. Salz von S. Felice bei Venedig nach Schrötter und Pohl; 2. von Trapani, Sicilien, nach Denselben; 3. von St. Ubes in Portugal, 1. Qualität nach Berthier; 4. desgl., 2. Qualität; 5. desgl., 3. Qualität; 6. von Figueras, Portugal, nach Demselben; 7. von Lymington, nach Henry; 8. desgl., „cat-salt“; 9. schottisches Seesalz nach Henry; 10. bis 12. von St. Ubes nach Karsten; 13. und 14. von Oléron und Marennes (Charente inférieure); 15. gewöhnliches Salz des Languedoc und der Bretagne; 16. graues Salz von der Bretagne.

Specielles Interesse, als aus der Großpraxis entnommen, haben noch die Analysen des Salzes der Salins du Midi, aus dem Etang de Berre, von ´le (Lunge & Naville, t. II. p. 46).

	1. Qualität (Speisesalz)	2. Qualität (Fabriksalz)	3. Qualität (zum Einsalzen)
$CaSO_4$	1,115	0,621	0,440
$MgSO_4$	0,221	0,506	0,612
KCl	—	Spuren	0,122
$MgCl_2$	0,100	0,377	1,300
Unlöslich	0,050	0,030	0,050
Wasser	1,400	4,201	5,758
$NaCl$.	97,100	94,212	91,217
Zusammen	99,986	99,947	99,499

Als Steinsalz kommt das Chlornatrium in allen geologischen Formationen vor, am häufigsten jedoch im Zechstein, Trias, Jura und Kreide. Von den bekanntesten Lagern gehören an: dem Zechstein das große Lager in Staßfurt; dem bunten Sandstein viele deutsche und die meisten englischen Soolen; dem Muschelkalk die meisten süddeutschen und österreichischen Lager, u. a. Friedrichshall und Schwäbisch-Hall in Württemberg, die Lager im Salzkammergut, die bayerischen in Berchtesgaden, Reichenhall u. s. w., eine Menge von Lagern in Hannover; im Keuper die lothringischen Salzwerke (Dieuze, Vic, Nancy); die Nummulitenformation giebt den 95 m hohen Salzberg in Cardona in Spanien, die Lager in Kleinasien u. s. w.; das Tertiärgebirge giebt die großen Lager zu beiden Seiten der Karpathen, hauptsächlich bei Wieliczka in Galizien und in der Marmaros in Ungarn, sowie auch diejenigen im russischen Tieflande (siehe nebenstehende Tabelle).

1. Von Vic (Berthier); 2. nach Dufresnoy; 3. von Cheshire (Henry); 4. von Erfurt (Söchting); 5. aus Catalonien (Derselbe); 6. von Sosnica bei Gleiwitz (Sonnenschein); 7. bis 9. von Wilhelmsglück bei Schwäbisch-Hall (Fehling); 10. von Staßfurt (Derselbe); 11. weißes Steinsalz von Wieliczka (G. Bischof); 12. dito von Berchtesgaden (Derselbe); 13. gelbes Steinsalz von Berchtesgaden (Derselbe); 14. von Hall in Tyrol (Derselbe); 15. Knistersalz von Hallstadt (Derselbe); 16. von Schwäbisch-Hall (Derselbe); 17. von Staßfurt (Heine und Grund); 18. von Norwich (Dufresnoy); 19. von Staßfurt (Rammelsberg); 20. ebendaher (Schöne); 21. ebendaher (Benemann); 22. ebendaher (Scholz); 23. ebendaher (Tiefstrunck); 24. von Saltville bei Abington in Nordamerika (Stieren); 25. von Dieuze (Scheurer-Kestner).

Nr.	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	Fe_2O_3	Bitumen und Thon	Unlöslich	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$MgSO_4$	KCl
1	97,8	—	—	—	0,3	—	1,9	—	—	—	—	—
2	98,32	0,18	0,21	—	0,62	—	—	0,31	—	—	—	—
3	98,3	0,05	—	—	0,65	—	—	1,00	—	—	—	—
4	98,04	0,06	0,41	—	1,49	—	—	—	—	—	—	—
5	98,55	0,01	0,99	—	0,44	—	—	—	—	—	—	—
6	99,03	—	—	—	—	—	—	0,97	—	—	—	—
7	99,97	—	—	—	0,02	—	0,01	—	—	—	—	—
8	98,36	—	—	0,03	0,55	—	0,58	—	0,52	0,13	—	—
9	98,81	—	0,02	—	0,11	—	0,80	—	0,16	0,15	—	—
10	90,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,02	—
11	100,00	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	99,85	0,15	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	99,92	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	99,43	0,12	0,25	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—
15	98,14	—	—	—	1,86	—	—	—	—	—	—	—
16	99,63	—	0,28	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09
17	25,09 bis 94,07	0 bis 5,02	—	0 bis 1,57	0,89 bis 7,04	0 bis 1,12		0 bis 2,23	—	—	0 bis 42,07	—
18	98,3	0,2	0,2	—	0,02		0,31		—	Wasser 0,30	0,23	—
19	97,55	—	—	0,43	1,01	—	0,48	—	—	—	0,23	—
20	99,73	Spur	Spur	—	0,27	—	—	—	—	—	—	—
21	98,42	0,24	0,53	—	0,99	—	—	—	—	—	—	—
22	98,12	0,24	0,04	—	0,35	—	—	—	—	—	—	—
23	64,75	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,02
24	90,55	—	—	—	0,45	—	—	9	—	—	—	—
25	93,12	—	—	—	2,73	—	—	2,09	0,62	Wasser 1,46	—	—

Es folgen noch einige weitere Steinsalz-Analysen.

	Frankreich			Algerien		Spanien
	Varangéville	Vic halbgrau	Vic grau	Uleb-Kebabb	Kobbah	Cardona
$NaCl$	93,84	97,80	90,30	95,84	72,16	97,87
$MgCl_2$	0,09	—	—	0,53	5,57	0,14
$CaCl_2$	0,05	—	5,00	0,90	1,65	0,14
$MgSO_4$	—	—	—	—	2,06	—
$CaSO_4$	3,07	0,30	—	—	10,72	0,88
K_2SO_4	—	—	2,00	—	—	—
$CaCO_3$	—	—	—	—	3,71	—
$MgCO_3$	—	—	—	—	2,89	—
Thon	—	1,90	—	—	—	—
SiO_2	—	—	—	0,33	—	—
Unlösliches	2,74	—	—	—	1,74	0,85
Wasser	0,20	—	0,70	2,40	—	0,12

Analysen von Staßfurter Salz (aus Pfeiffer, Kali-Industrie, 1887, S. 27).

	1	2	3	4
$NaCl$	97,55	91,13	99,522	98,020
$MgCl_2$	—	0,97	—	0,138
Na_2SO_4	0,43	—	—	—
K_2SO_4	—	1,42	0,120	0,305
$MgSO_4$	0,23	0,69	0,185	0,237
$CaSO_4$	1,49	5,44	0,087	0,888
H_2O	0,30	0,35	0,086	0,412

1. Reines durchsichtiges Salz nach Rammelsberg; 2. trübes Steinsalz aus der Polyhalitregion unterhalb eines Jahresringes nach Pfeiffer; 3. oberes Steinsalzflötz, ausgesucht, körnig (Precht); 4. dasselbe, mittlere Qualität (Precht).

Als Steppensalz, in Efflorescenzen aus dem Boden von Steppen und Wüsten, kommt das Salz im Sudan, in Mittelasien (Tibet), am Kaspischen Meere u. s. w. vor; hier ist es stets nur von localer Bedeutung.

Salzseen giebt es in ziemlich großer Anzahl; ihr Wasser enthält regelmäßig neben dem Chlornatrium noch viele andere Salze, insbesondere Calcium- und Magnesiumchlorid, Sulfate u. s. w. Einige der bekanntesten sind der große Salzsee in Utah (mit 9,74 Proc. NaCl), der Titicaca-See, 5650 m über dem Meere, das Todte Meer (mit 10,36 Proc. NaCl), einige Buchten des Kaspischen Meeres.

Interessant ist der im Sommer austrocknende Salzsee zu Arzew (Provinz Oran), der eine Oberfläche von 3450 ha hat und 2½ Millionen Tonnen Salz enthalten soll; er wird von der Société Malétra in Rouen ausgebeutet.

Aus den Salzseen im Gouvernement Astrachan werden jährlich 6 Mill. Pud = 100 000 Tonnen Salz gewonnen, mit 87 bis 99 Proc. NaCl, 0 bis

9 Proc. Na_2SO_4, 0 bis 1,7 Proc. $CaSO_4$, 0 bis 2,8 Proc. $MgCl_2$, 0,5 bis 4 Proc. H_2O und 0 bis 2,5 unlöslicher Rückstand.

Die Gewinnung des Kochsalzes aus Salzsoolen, der Salinenbetrieb, bildet den Gegenstand einer umfangreichen Literatur; Zusammenfassungen finden sich z. B. in Knapp's Chemische Technologie 2, 23 und in Stohmann-Kerl's Techn. Chemie, 3. Aufl. 5, 33 u. 75. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß außer den natürlichen Salzquellen auch solche künstlich erzeugt werden, indem man Grundwasser oder schwache Salzproben durch dazu gebohrte Schächte mit Lagern von Steinsalz oder Salzthon in Berührung bringt und die so entstehende starke Soole aufpumpt, um sie zu versieden. Die großartigste Salzindustrie der Welt, die englische von Cheshire und neuerdings von Middlesborough, beruht auf diesem Verfahren, das dort besonders passend erscheint, weil das Steinsalz daselbst durch Eisenoxyd verunreinigt, also zur directen Verwendung nicht geeignet ist, während die Kohle zum Pumpen und Versieden der Soole sehr billig ist. Genaue Mittheilungen über das englische Verfahren zur Salzbereitung, mit Zeichnungen, giebt Stuart (J. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 660). In Amerika wendet man nicht nur, wie in England, ganz einfache Pfannen, sondern solche mit Dampfheizung und selbst Vacuumpfannen an.

Analysen von Siedesalz.

	Cheshire (getrocknet)	Cheshire (nach Brown)	Spencer (New-York)	Pomeroy (Ohio)	Floreffe (Belgien)
$NaCl$	98,250	93,16	96,29	93,83	88,34
KCl	—	Spur	Spur	Spur	—
$CaCl_2$	0,025	—	Spur	0,89	—
$MgCl_2$	0,075	0,11	0,27	0,51	0,12
Na_2SO_4	—	—	Spur	—	—
K_2SO_4	—	—	—	—	—
$CaSO_4$	1,550	1,01	1,39	—	2,06
$MgSO_4$	—	0,13	—	—	0,67
Na_2SiO_3	—	—	0,01	Spur	—
$CaCO_3$	—	0,15	—	—	—
Fe_2O_3	—	—	0,08	Spur	—
Al_2O_3	—	—	0,17	Spur	0,36
Unlösliches	—	—	0,03	Spur	—
Organische Substanz . .	—	—	Spur	—	—
Wasser	—	5,44	2,20	4,60	8,45

Direct in der Form von Salzsoole wird das Chlornatrium zur Zeit nur in der Ammoniaksodafabrikation gebraucht, und es wird dies dort näher besprochen werden. Dieselbe Form wird natürlich auch für die Zersetzung auf elektrischem Wege anwendbar sein.

Analysen von käuflichem Siedesalz

	Halle	Schönebeck	Staßfurt	Artern	Dürrenberg
Chlornatrium	98,356	97,141	98,251	97,191	98,17
Chlorkalium	—	0,004	—	0,170	—
Chlorcalcium	—	0,564	—	—	—
Chlormagnesium	0,277	1,466	0,983	0,679	0,27
Calciumsulfat	1,344	0,817	0,754	1,381	1,30
Magnesiumsulfat	—	—	0,485	—	0,28
Kaliumsulfat	—	—	0,427	0,579	—
Natriumsulfat	—	—	—	—	—
Calciumcarbonat	—	—	—	—	—
Magnesiumcarbonat	0,033	0,008	—	—	—
Kieselsäure	—	—	—	—	0,01
Wasser	—	—	—	—	—
Organische Substanz	—	—	—	—	—
			Friedrichshall		
	Rothfelde	Salzungen	Feinkörnig	Mittelgrob	Grobkör
Chlornatrium	98,80	97,38	97,55	92,19	97,48
Chlorkalium	0,02	—	—	—	—
Chlorcalcium	—	—	—	—	—
Chlormagnesium	0,50	0,07	—	—	—
Calciumsulfat	0,70	0,60	0,93	0,82	0,70
Magnesiumsulfat		0,16	—	—	—
Natriumsulfat	—	—	0,01	0,01	0,08
Calciumcarbonat	—	—	—	—	—
Wasser	—	1,70	1,49	6,97	1,80

Ueber die Tauglichkeit der verschiedenen technischen Formen des **Kochsalzes** (Steinsalz und Siedesalz) für die Sulfatfabrikation vergl. Cap. 4.

Kochsalz als Nebenproduct. Bei verschiedenen Industrien **wird ein** mehr oder weniger reines Chlornatrium als Nebenproduct **erhalten und kann** dann wohl locale Verwendung in der Sodaindustrie finden; **häufig eignet es sich** jedoch nicht besonders für diesen Zweck. Dies gilt z. B. von dem **Kelpsalz**, von der Verarbeitung des Kelp oder Varec auf Kalisalze und Jod. **Das Kelpsalz** enthält ungefähr 90 Proc. NaCl, daneben etwa 8 Proc. K_2CO_3 **und** $NaCO_3$. Die letzteren Salze geben ihm einen gewissen Werth für solche **Verwendungen,** bei denen das kohlensaure Alkali als solches zur Geltung kommt, z. B. **zur Herabsetzung** von hochgrädiger Soda auf einen geringeren Grad; aber **für die Sulfatfabrikation** sind sie weniger werthvoll als NaCl, **weil sie** CO_2 **statt HCl abgeben.**

Das Salpetersalz, **das bei der Umwandlung von** Natronsalpeter **in** Kalisalpeter durch Chlorkalium **entsteht, enthält etwa** 0,5 **Proc. Alkalinitrat,**

hmann-Kerl's techn. Chemie 5, 185.

ischl	Ludwigshall	Königsborn	Schwäbisch-Hall	Clemenshall	Neusalzwerk	Salzuffeln
7,39	99,45	95,90	98,90	96,714	91,35	91,15
—	—	—	—	—	—	—
—	—	0,27	—	—	—	—
2,06	—	—	—	—	0,39	0,48
0,35	0,28	1,10	0,49	1,176	0,57	0,47
0,43	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
1,25	0,05	—	0,005	0,081	1,00	0,89
—	—	—	—	0,040	—	—
—	—	—	0,005	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
7,91	—	—	0,60	1,989	6,68	7,000
0,35	—	—	—	—	—	—
	Rottenmünster		Schwenningen			
desalz	Dampfsalz	Bordsalz	Feinkörnig	Grobkörnig	Rheinfelden	Schweizerhall
8,16	96,31	96,07	96,51	97,80	98,642	98,376
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,09	0,040	0,119
—	—	—	—	—	—	—
1,18	1,73	2,05	1,41	0,30	0 18	0,505
—	—	—	—	—	—	—
0,16	0,07	0,17	—	—	—	—
0,07	0,08	0,11	0,08	0,01	—	—
0,44	1,82	1,60	2,00	1,81	1,000	1,000

und eignet sich nicht gut zur Sulfatfabrikation, da es unter Zerstörung von Salzsäure in der Sulfatpfanne Chlor abgiebt und das Eisen stark angreift.

Denaturirung des Kochsalzes. In den Ländern, wo das Kochsalz einer sehr großen Verbrauchssteuer oder dem staatlichen Monopol unterworfen ist, würde die Glaubersalz- und Sodafabrikation thatsächlich ein Ding der Unmöglichkeit sein, wenn nicht ein Ausweg aus dieser Lage in der „Denaturirung" gegeben wäre. Dies zeigte sich am deutlichsten im ersten Viertel dieses Jahrhunderts in Großbritannien, wo man bei einer enorm hohen Salzsteuer die Denaturirung des Salzes nicht eingeführt hatte. Nach Mactear (Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow District, p. 4) betrug im Jahre 1798 der Preis des Salzes in Schottland etwa 70 Mk. die Tonne, wozu aber noch 60 Mk. Steuer kam, die in demselben Jahre um 260 Mk. erhöht wurde, so daß der Salzpreis auf 390 Mark stieg. 1805 betrug die Steuer in Schottland 240 Mk., in England gar 600 Mk. die Tonne! Nach Aufhebung dieser Steuer konnte die Sulfat- und Sodafabrikation in Groß-

britannien, wo sie nicht viel später die herrschende der Welt wurde, überhaupt erst beginnen, weil der Salzpreis sofort auf sein natürliches Niveau sank. 1829 betrug er in Schottland nur noch 22 Mk., 40 Jahre später dort, wie auch in der Gegend von Newcastle, nur $14^1/_2$ Mk., in dem eigentlichen Salzfabrikationsdistricte von Cheshire nur 6 Mk. In Form von gesättigter Salzsoole, an der Erdoberfläche gepumpt, bezahlt man dort für die Tonne NaCl nur 50 Pf.!

In Deutschland ist die Salzsteuer zu hoch, als daß man das Salz in der chemischen Großindustrie brauchen könnte, wenn es die Steuer tragen müßte. Dies wird vermieden, indem man das Salz mit solchen Stoffen mischt, die es für Speisezwecke untauglich machen und es dadurch „denaturirt“, was unter Aufsicht von Beamten der Steuerbehörde geschehen muß. Als Denaturirungsmittel werden nach Fischer's Jahrb. 1886, S. 277 verwendet: 4 bis 15 Proc. calcinirte Soda; 12 Proc. krystallisirte Soda; 2 Proc. Schwefelsäure von 66° B. mit 3 bis 4 Proc. Wasser; 2 Proc. rauchende Salzsäure; 10 Proc. doppelt-kohlensaures Natron; Ammoniak (Salmiakgeist von 19 bis 20°); 5 bis 10 Proc. Anilinfarbenlauge; 5 bis $16^2/_3$ Proc. Glaubersalz. Von diesen Mitteln eignen sich augenscheinlich für die Sulfatfabrikation nur Schwefelsäure und Glaubersalz. Nicht angeführt ist dort das Bisulfat von der Salpetersäurefabrikation, dessen beste Verwendung gerade diejenige zur Mischung mit Kochsalz für Sulfatfabrikation ist, wobei es zugleich als Denaturirungsmittel wirkt. Man muß natürlich seinen Gehalt an freier (d. h. Bisulfat-)Schwefelsäure kennen, um eine entsprechend geringere Menge von Schwefelsäure in der Sulfatpfanne anzuwenden; auch sollte man es mit dem Kochsalz nicht nur in großen Stücken mischen, sondern beides, wenn auch nur gröblich, zusammenmahlen (s. später).

Statt der Denaturirung findet an manchen Orten eine genaue steueramtliche Controle des Salzverbrauches für Sulfatfabrikation statt, was bei großen Fabriken billiger als die Denaturirung ist.

Die amtlichen Angaben für Deutschland schließen das in Form von Salzsoole für die Ammoniaksodafabrikation verbrauchte Chlornatrium nicht mit ein. Die Menge desselben ist sehr bedeutend; sie wird für die Bernburger Fabrik für das Etatsjahr 1890/91 allein auf 80000 Tonnen geschätzt.

Statistik der Erzeugung und des Verbrauches von Salz im deutschen Zollgebiete.

Etatsjahr	Erzeugt			Eingeführt	Ausgeführt	Verbraucht für			
	Steinsalz	Siedesalz	Insgesammt			Speisezwecke (excl. eingeführtes)	Viehsalz und Düngersalz	Soda und Glaubersalz	Anderweitig
	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen
1878/79	187 829	410 276	598 105	42 039	104 489	300 707	86 801	89 191	33 614
1879/80	224 668	434 204	658 872	38 779	167 638	305 757	98 804	104 571	44 404
1880/81	259 216	472 248	731 564	37 602	161 001	311 167	98 578	122 863	54 678
1881/82	293 334	471 644	764 978	36 074	144 751	313 357	102 479	128 967	59 389
1882/83	316 670	431 354	797 024	35 802	149 608	321 110	100 951	148 300	40 900
1883/84	336 400	468 900	805 300	36 789	144 198	323 583	104 268	169 271	41 410
1884/85	344 400	471 264	815 664	32 478	122 249	327 995	102 398	192 148	44 980
1885/86	364 197	490 146	854 343	28 962	115 794	329 156	107 072	213 622	51 545
1886/87	424 165	504 625	928 790	26 952	167 616	335 980	106 417	225 067	53 108
1887/88	399 614	463 351	862 965	26 112	125 748	338 408	111 208	220 810	55 679
1888/89	388 528	529 369	917 897	28 057	134 171	349 716	123 438	207 417	60 957
1889/90	500 090	505 342	1 005 433	26 825	192 258	342 831	103 858	251 450	77 908
1890/91	543 842	517 479	1 061 321	26 499	196 587	358 772	108 942	275 508	80 988
1891/92	597 376	533 925	1 131 301	25 926	255 185	364 094	122 059	273 678	88 248

Salzproduction in Großbritannien.

Perioden	Durchschnittliche Jahresproduction	Steuer pro Tonne	Preis pro Tonne
1800—1806	203 000	600	640
1807—1815	230 000	600	640
1816—1823	257 000	600	640
1824—1840	410 000	—	20
1841—1860	880 000	—	16
1861—1870	1 540 000	—	14
1871—1880	2 020 000	—	12
1881	2 558 368	—	—
1882	2 645 000	—	—
1883	2 298 220	—	—
1884	2 332 704	—	—
1885	2 207 683	—	—
1886	2 142 220	—	—
1887	2 193 951	—	—
1888	2 305 569	—	—
1889	1 946 496	—	—
1890	2 146 849	—	—

Ausfuhr von Salz aus Großbritannien.

1877	833 701	Tonnen
1878	817 158	„
1879	959 644	„
1880	1 051 240	„
1881	1 006 230	„
1882	956 122	„
1883	1 004 863	„
1889	666 757	„
1890	726 021	„

Die Angaben über die Menge des in Großbritannien und Irland zur Sulfat- und Sodafabrikation verbrauchten Salzes beruhen bis zum Jahre 1877 nur auf unsicheren Schätzungen, von da ab auf den jährlichen Berichten der Alkali-Makers' Association. Ich entnehme sie bis zum Jahre 1884 (einschl.) dem Aufsatze von E. K. Muspratt in dem J. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 412, von da ab den amtlichen Berichten der englischen Sodainspection. Hierbei ist (abweichend von den deutschen Berichten) auch die zur Ammoniaksodafabrikation verwendete Soda mitgerechnet, und zwar in der Art, daß für jede Tonne Ammoniaksoda 1,46 Tonnen Salz angesetzt sind. Die für die chlorirende Röstung bei der nassen Kupferextraction verwendete Menge Salz ist seit 1885 nicht mit aufgeführt.

Jahr	Verbraucht für Leblanc-soda u. Sulfat Tonnen	Verbraucht für Ammoniaksoda Tonnen	Verbraucht für Kupfergewinnung Tonnen	Insgesammt
1852	—	—	—	137 547
1860	—	—	—	250 000
1861	—	—	—	235 360
1862	—	—	—	254 600
1866	—	—	—	351 000
1869	—	—	—	306 905
1871	—	—	—	352 350
1874	—	—	—	459 756
1876	—	—	—	538 600
1877	552 570	9 082	16 549	578 201
1878	535 154	16 230	17 158	568 542
1879	575 447	22 669	17 171	615 287
1880	648 587	27 416	24 013	700 016
1881	620 064	29 783	25 252	675 099
1882	598 833	56 914	24 188	679 935
1883	602 921	77 015	25 796	705 732
1884	578 874	89 759	21 869	690 502
1885	598 096	115 032	—	713 128
1886	584 323	137 220	—	721 543
1887	577 381	158 636	—	736 017
1888	590 312	212 181	—	802 493
1889	584 203	219 279	—	803 482
1890	602 769	252 260	—	855 029
1891	567 863	278 528	—	846 391
1892	519 593	304 897	—	824 490

Erzeugung von Salz in den Vereinigten Staaten (nach United States' Mineral Resources 1891, p. 572, 611); diejenige für 1892 aus Rothwell's Mineral Industry, p. 419; umgerechnet aus „Barrels“ in metrische Tonnen (unter der Annahme von 1 Barrel = 128 kg).

Jahr	Tonnen
1883	802 606
1884	833 804
1885	902 941
1886	988 711
1887	1 004 496
1888	1 031 153
1889	1 023 000
1890	1 123 455
1891	1 278 457
1892	1 471 478

Von anderen Ländern erzeugen jährlich ungefähr:

Rußland	1 200 000	Tonnen
Frankreich mit Algier	750 000	"
Italien	400 000	"
Spanien und Portugal . . .	700 000	"
Oesterreich und Ungarn . . .	400 000	"
Schweiz	40 000	"
Indien	1 000 000	"

II. Schwefelsaures Natron.

Das normale Natriumsulfat, Na_2SO_4, ist ein Hauptproduct der Sodaindustrie, findet sich aber auch in großen Mengen in der Natur schon fertig gebildet vor (s. u.). Als technisches Product wird es im wasserfreien Zustande meist einfach als „Sulfat" bezeichnet (doch bezeichnen die Potaschefabrikanten auch das Kaliumsulfat mit diesem Namen); im krystallisirten, stark wasserhaltigen Zustande heißt es „Glaubersalz" (s. u.). Das weniger wasserhaltige normale Sulfat, sowie das saure Sulfat kommen in der Fabrikation als Zwischen- oder Nebenproducte vor.

Früher, ehe vor allem die Ammoniaksoda dem Leblanc-Verfahren so große Concurrenz machte, war die Fabrikation von Sulfaten als eines Durchgangsproductes für die eigentliche Sodafabrikation viel wichtiger als jetzt, wo noch dazu das natürliche und das anderweitig als Nebenproduct auftretende Sulfat das aus Kochsalz fabricirte theilweise ersetzen. Immerhin ist auch jetzt noch die Fabrikation des Sulfats eine ganz bedeutende, theils für Leblanc-Soda, theils für Glasfabrikation; eine erhebliche Menge davon wird eigentlich nur fabricirt, um die Salzsäure zu gewinnen, und das Sulfat selbst wird als Nebenproduct gesehen.

Geschichtliches. (Nach Kopp, Geschichte der Chemie 4, 40.) Das Natriumsulfat ist zuerst von Glauber in seiner Schrift de natura salium (1658) beschrieben worden; er stellte es aus dem Rückstande dar, welcher bei Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz mittelst Schwefelsäure bleibt, und legte ihm den Namen sal mirabile bei, indem er es dringend zum äußerlichen und innerlichen Gebrauch empfahl; später wurde es nach ihm selbst sal mirabile Glauberi genannt. Kunkel behauptet freilich in seinem Laboratorium chymicum (1716), das Glaubersalz sei schon 100 Jahre vor Glauber bei dem Hause Sachsen als Arcanum bekannt gewesen. Im Großen wurde es zuerst aus Salzsoolen zu Friedrichshall im Hildburghausischen gewonnen, und seit 1767 als sal aperitivum Fridericianum oder Friedrichssalz bekannt. Es wurde damals schon auf dem noch heute üblichen Wege durch Ausfrieren in kalten Winternächten gewonnen.

Wasserfreies Natriumsulfat, Na_2SO_4 (43,67 Proc. Na_2O, 56,63 Proc. SO_3). Das wasserfreie Salz, als Mineral Thenardit genannt,

wird in reinem Zustande durch Entwässern des krystallisirten Glaubersalzes, oder durch Abdampfen der wässerigen Lösung bei Temperaturen über 33° gewonnen; aus stark alkalischen Lösungen scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreies Salz aus. Im unreinen Zustande bildet es das „Sulfat" der Fabriken. Es krystallisirt in rhombischen Krystallen mit octaedrischem Habitus, vom Volumgewicht 2,655, beim Schmelzpunkte 2,104. In starker Rothgluth kommt es in dünnen Fluß (nach Carnelly, Journ. Chem. Soc. 1878, **2**, 280 bei 861°, nach Le Chatelier bei 867°; nach Victor Meyer und Riddle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 2450, bei 899°); in der Weißglühhitze verflüchtigt es sich; bei Eisenschmelzhitze geräth es ins Kochen und verdampft rasch. Bei unvollständigem Verdampfen reagirt der Rückstand alkalisch. Beim Glühen mit Kohle wird es zu Hepar reducirt, nach folgender Gleichung:

$$7\,SO_2{<}^{ONa}_{ONa} + 13\,C = 3\,Na_2S + 2\,Na_2S_2 + 2\,CO{<}^{ONa}_{ONa} + 11\,CO_2.$$

Daß hierbei in irgend erheblicher Menge Kohlenoxyd neben CO_2 entstehe, war von allen früheren Beobachtern ausdrücklich oder stillschweigend geleugnet worden. Mactear (Journ. Chem. Soc. 1878, **33**, 475) behauptete, daß bei der Reduction von Natriumsulfat durch Kohle bei starker Rothgluth nicht CO_2, sondern nur CO entstände, und daß selbst bei dunkler Rothgluth noch 1 Mol. CO auf 4 Mol. CO_2 vorhanden seien. Diese, übrigens gar nicht aus Gasanalysen, sondern nur aus Analysen des Glührückstandes abgeleitete Behauptung ist durch Versuche, die im Jahre 1880 von J. A. Fischer in meinem Laboratorium angestellt worden sind, vollständig widerlegt worden. Bei Reduction von reinem Natriumsulfat mit ausgeglühtem Kienruß in einem Stickstoffstrome und directer Analyse der Gase fanden sich bei verschiedenen Temperaturen folgende Ergebnisse (Genaueres in der 1. Aufl. dieses Werkes **2**, 989):

	Schwache Rothgluth (Antimon schmolz, Aluminium nicht) Proc.	Stärkere Rothgluth (zwischen den Schmelzpunkten von Al und Ag Proc.	Helle Rothgluth (oberhalb dem Schmelzpunkte des Silbers) Proc.	Starke Weißgluth (Kupfer geschmolzen, Glasur von Berliner Porcellan erweicht) Proc.
C als CO . . .	Spur— 2,05	0,14— 1,29	1,47—11,71	0,40— 9,59
C als CO_2 . .	4,35—74,66	82,98—86,52	71,90—88,09	79,23—86,34
C als Na_2CO_3 im Rückstande	2,47— 9,25	1,96— 2,91	2,03— 8,28	nicht bestimmt
C unverändert im Rückstande	17,83—79,31	10,67—13,56	4,01— 7,80	„ „

Neben dem Na_2S als Hauptproduct entstand auch Polysulfid und Carbonat, sowie auch etwas Sulfit. Bei niedriger Temperatur entsteht also fast gar kein

Kohlenoxyd, und auch bei sehr hoher Temperatur nur sehr wenig gegenüber der Kohlensäure. — Während nach früheren Beobachtern das Natriumsulfat durch Kohlenoxyd wenig oder gar nicht reducirt werden soll, fanden wir, daß dies bei hoher Temperatur vollständig von statten geht.

Ein Strom Salzsäuregas verwandelt bei dunkler Rothgluth das Natriumsulfat vollständig in Chlornatrium, unter Freiwerden von Schwefelsäure (Boussingault); nach Hensgen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1672) ist dazu bei wasserfreiem Salz eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich, aber bei krystallisirtem Glaubersalz geht die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig vor sich. Beim Glühen mit Calciumcarbonat tritt keine Zersetzung ein (Scheurer-Kestner und Kolb), was für die Theorie der Sodafabrikation von Wichtigkeit ist. Ein Gemenge von Na_2SO_4 mit Thonerde verändert sich selbst bei anhaltendem Weißglühen nicht, wohl aber wenn Wasser, und besonders leicht, wenn Kohle vorhanden ist, wobei Natriumaluminat entsteht. Mit Kieselsäure und Kohle geschmolzen, entsteht Wasserglas; beim Schmelzen mit Eisen wird Natron, Eisenoxydoxydul und Schwefeleisennatrium gebildet. Seine Lösung wird durch Kalkmilch nur sehr unvollständig in Gyps und Natronhydrat zersetzt; nach Tessié du Motay (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 741) soll bei 2 bis 20 Atm. Druck 75 bis 80 Proc. des Natriumsulfats durch Kalk kausticirt werden. Neuere Versuche über diesen Gegenstand werden bei den verschiedenen Vorschlägen zur Sodafabrikation im dritten Bande erwähnt werden.

Das wasserfreie Natriumsulfat zieht an der Luft schon Wasser an, noch mehr in seiner Mutterlauge, worin es bald in siebenfach gewässertes Salz übergeht. Es löst sich bei + 21,5° und bei höheren Temperaturen unter Wärmeentwickelung, bei + 3° dagegen unter Wärmeabsorption in Wasser; aus der Lösung krystallisirt bei Temperaturen über 33° wieder wasserfreies oder einfach gewässertes Salz, unter 33° dagegen bald siebenfach, bald zehnfach gewässertes Salz; letzteres unter den meisten Umständen, ersteres z. B. aus heiß bereiteten Lösungen, wenn diese durch Weingeist &c. von der Luft abgeschlossen erkalten. Die Lösungen zeigen die Erscheinungen der Uebersättigung im höchsten Grade (vergl. das Nähere unter Anderem in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Aufl. 2, 185, dem auch die meisten obigen Angaben entnommen sind). Nach Coppet (Compt. rend. 78, 194; Dingl. Journ. **211**, 265; Wagner's Jahresbericht f. 1874, S. 307) kommen zwei isomere Modificationen des wasserfreien Natriumsulfats vor, α durch Verwittern von Glaubersalz bei gewöhnlicher Temperatur, β durch Erwärmen über 33° erhalten; nur die α-Modification ruft durch ihren Contact die plötzliche Krystallisation übersättigter Glaubersalzlösungen hervor.

Die Lösungswärme des bei 150° entwässerten oder durch Kochen der wässerigen Lösung wasserfrei ausgeschiedenen Natriumsulfats ist nach Pickering (Journ. Chem. Soc. 1884, p. 686) = 57 kleine W.-E., diejenige des zur Rothgluth erhitzten = 760, und geschmolzenen = 857 W.-E. Nach drei Monaten geht die Lösungswärme des letzteren auf 438 W.-E. zurück. Hieraus geht hervor, daß das Natriumsulfat in zwei verschiedenen Modificationen vorkommen muß.

Nach Thomsen ist die Lösungswärme von 1 Mol. Na_2SO_4 (geschmolzen) in 400 Mol. $H_2O = + 0{,}460$ große W.-E., oder im verwitterten und dann erhitzten Zustande $= + 0{,}170$ große W.-E. (Diejenige von 1 Mol. Na_2SO_4, $10\,H_2O$ ist negativ, nämlich $= - 18{,}76$ große W.-E.)

Die Bildungswärme von 1 Mol. = 142 g Na_2SO_4 aus den Elementen $Na_2 + S + O_4$ (bei 15° gedacht) ist + 327,4 große W.-E. Die Neutralisationswärme von 1 Mol. = 98 g SO_4H_2, zu 4 Liter Wasser gelöst, mit 2 Mol. = 80 g $NaOH$, ebenfalls zu 4 Liter gelöst, ist bei 15° = 31,7 W.-E. Die Bildungswärme von 1 Mol. $NaHSO_4$ aus H_2SO_4 und $NaOH$ ist = 14,6 W.-E.

Nach Thomsen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 2042) scheidet sich einfach gewässertes Natriumsulfat (Na_2SO_4, H_2O) beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung von Glaubersalz aus; bei schwachem Erhitzen verliert dieses Salz sein Wasser.

Zweifach gewässertes Natriumsulfat, Na_2SO_4, $2\,H_2O$, scheidet sich nach Thomsen (a. a. O.) beim Erhitzen von zehnfach gewässertem Natriumsulfat, wie auch bei der Concentration der Mutterlauge aus.

Das siebenfach gewässerte Salz, Na_2SO_4, $7\,H_2O$, bildet vierseitige, mit zwei Flächen zugeschärfte Säulen, Fig. 1, durchsichtig und viel härter als das zehnfach gewässerte Salz; die Krystalle werden an der Luft trüb, matt, selbst rauh; auch unter ihrer Mutterlauge werden sie unter Erwärmung trüb, indem das zehnfach gewässerte Salz daraus entsteht.

Fig. 1.

Zehnfach gewässertes Salz, Na_2SO_4, $10\,H_2O$, ist das eigentliche krystallisirte Glaubersalz (sal mirabile Glauberi), als Mineral Mirabilit genannt. Zusammensetzung: 19,25 Proc. Na_2O, 24,84 Proc. SO_3 (oder 44,09 Proc. Na_2SO_4) und 55,91 Proc. H_2O. Es ist das Salz, das aus den Natriumsulfatlösungen beim Verdunsten an freier Luft oder beim Erkalten unter 33° anschießt, wobei die Temperatur bedeutend steigt. Es sind sehr große, durchsichtige Krystalle des monoklinischen Systems, oft sehr flächenreich

Fig. 2.

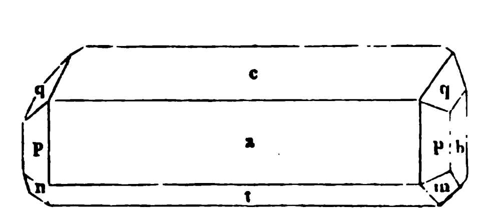
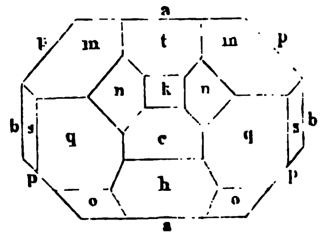


Fig. 3.



und durch vorherrschende Entwickelung der Flächen der Verticalzone einen langgezogenen prismatischen Habitus zeigend (Fig. 2 und Fig. 3). Vol.-Gew. 1,471. Es hat einen erst kühlenden, dann bitteren Geschmack und neutrale Reaction.

Es verwittert an der Luft, indem es zu einem weißen Pulver zerfällt, und verliert alles Wasser, wenn die Luft ziemlich trocken ist, z. B. in Luft von 14,5°, deren Thaupunkt bei 9,5° liegt. Bei 33° schmilzt es in seinem Krystallwasser, mit Ausscheidung eines Theiles als wasserfreies Salz. In Wasser löst es sich unter Wärmeabsorption; z. B. beim Vermischen von 20 Krystallen mit 100 Wasser von 12,5° sinkt die Temperatur auf 5,7° (Rüdorff); beim Vermischen von 240 g Glaubersalz mit gleichviel Wasser von 18° sinkt die Temperatur um 7 bis 8° (Hanamann).

Die Löslichkeit des zehnfach gewässerten Salzes in Wasser steigt von 0 bis 34° mit der Temperatur. Bei 34° und darüber existirt in der Lösung nur wasserfreies Salz, dessen Löslichkeit umgekehrt beim Abkühlen von 103,17° (dem Siedepunkt der gesättigten Lösung) an bis auf 18 oder 17° fortwährend steigt. Unterhalb letzterer Temperatur kann das wasserfreie Salz bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen, sondern verwandelt sich bei Luftabschluß in siebenfach gewässertes, bei Luftzutritt oder beim Einlegen von Krystallen in zehnfach gewässertes. Das siebenfach gewässerte löst sich von 0 bis 26° in steigender Menge, bei dieser letzteren Temperatur am reichlichsten, und geht schon bei 27° in wasserfreies Salz über. Somit zeigt das Natriumsulfat für die Temperaturen von 0 bis 18° eine zweifach, von 18 bis 26° eine dreifach, von 26 bis 34° wieder eine zweifach verschiedene und oberhalb dieser Temperatur stets eine und dieselbe Löslichkeit, wie aus vielen Versuchen von Loewel hervorgeht (Ann. Chim. Phys. [3] 49, 32; bei Gmelin-Kraut 2, 187). Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 103,17° (Loewel) oder 103,5° (Mulder), 105° (Kremers), 100,8° (Gerlach). Der Gefrierpunkt zeigt sich für je 1 g Na_2SO_4 in 107 ccm Wasser um 0,297° erniedrigt (Rüdorff). Uebersättigte Lösungen gestehen von selbst bei — 8°, oder bei gewöhnlicher Temperatur durch Berührung mit einem Krystall, einem Glasstabe 2c.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei folgenden Temperaturen:

	von Na_2SO_4	von $Na_2SO_4 + 10 H_2O$		von Na_2SO_4	von $Na_2SO_4 + 10 H_2O$
0°	5,02	12,17	33,88°	50,04	312,11
11,67°	10,12	26,38	40,15°	48,78	291,44
13,30°	11,74	31,33	45,04°	47,81	276,91
17,91°	16,73	48,28	50,40°	46,82	262,35
25,05°	28,11	99,48	59,79°	45,42	—
28,76°	37,35	161,53	70,61°	44,35	—
30,75°	43,05	215,77	84,42°	42,96	—
31,84°	47,37	270,22	103,17°	42,65	—
32,73°	50,65	322,12			

Löslichkeit der drei Modificationen des Natriumsulfats nach Loewel.

Temperatur	Wasserfreies Salz		Krystalle mit 10 H_2O		Krystalle mit 7 H_2O		
	100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		
	Na_2SO_4	Salz mit 10 H_2O	Na_2SO_4	Salz mit 10 H_2O	Na_2SO_4	Salz mit 7 H_2O	Salz mit 10 H_2O
0°	—	—	5,02	12,16	19,62	44,84	59,23
10	—	—	9,00	23,04	30,49	78,90	112,73
15	—	—	13,20	35,96	37,43	105,79	161,57
18	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
20	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
25	51,53	337,16	28,00	98,48	52,94	188,46	365,28
26	51,31	333,06	30,00	109,81	54,97	202,61	411,45
30	50,37	316,19	40,00	184,09	—	—	—
33	49,71	305,06	50,76	323,13	—	—	—
34	49,53	302,07	55,00	412,22	—	—	—
40,15	48,78	290,00	—	—	—	—	—
45,04	47,81	275,34	—	—	—	—	—
50,40	46,82	261,36	—	—	—	—	—
59,79	45,42	242,89	—	—	—	—	—
70,61	44,35	229,87	—	—	—	—	—
84,42	42,96	213,98	—	—	—	—	—
103,17	42,65	210,67	—	—	—	—	—

Specifisches Gewicht der Lösungen von Glaubersalz bei verschiedener Concentration.

Bei 15° C. nach Gerlach.

Procent	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 10H_2O$	Procent	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 10H_2O$
1	1,0091	1,004	16	—	1,064
2	1,0182	1,008	17	—	1,069
3	1,0274	1,013	18	—	1,073
4	1,0365	1,016	19	—	1,077
5	1,0457	1,020	20	—	1,082
6	1,0550	1,024	21	—	1,086
7	1,0644	1,028	22	—	1,090
8	1,0737	1,032	23	—	1,094
9	1,0832	1,036	24	—	1,098
10	1,0927	1,040	25	—	1,103
11	1,1025	1,044	26	—	1,107
12	—	1,047	27	—	1,111
13	—	1,052	28	—	1,116
14	—	1,056	29	—	1,120
15	—	1,060	30	—	1,125

Nach Schiff bei 19° (Ann. Chem. Pharm. **110**, 70).

Specifisches Gewicht	$Na_2SO_4 + 10H_2O$ Proc.	Na_2SO_4 Proc.	Specifisches Gewicht	$Na_2SO_4 + 10H_2O$ Proc.	Na_2SO_4 Proc.
1,0040	1	0,441	1,0642	16	7,056
1,0079	2	0,882	1,0683	17	7,497
1,0118	3	1,323	1,0725	18	7,938
1,0158	4	1,764	1,0766	19	8,379
1,0198	5	2,205	1,0807	20	8,820
1,0238	6	2,640	1,0849	21	9,261
1,0278	7	3,087	1,0890	22	9,702
1,0318	8	3,528	1,0931	23	10,143
1,0358	9	3,969	1,0973	24	10,584
1,0398	10	4,410	1,1015	25	11,025
1,0439	11	4,851	1,1057	26	11,466
1,0479	12	5,292	1,1100	27	11,907
1,0520	13	5,733	1,1142	28	12,348
1,0560	14	6,174	1,1184	29	12,789
1,0601	15	6,615	1,1226	30	13,230

Das Natriumsulfat ist fast unlöslich in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur; etwas mehr in mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol. Daher fällt Alkohol auch Natriumsulfat aus einer kalt gesättigten Lösung. In verdünntem Alkohol ist es löslicher; die bei 15° gesättigte Lösung enthält nach Schiff (Ann. Chem. Pharm. **118**, 365):

Alkohol vom Volumgewicht	Gewichtsprocent C_2H_6O	enthält an $Na_2SO_4, 10H_2O$
1,000 (Wasser)	0	25,6
0,976	10	14,35
0,972	20	5,6
0,939	40	1,3

Es ist löslich in Glycerin; schwer löslich in starker Essigsäure, löslich in Salzsäure unter starker Kälteentwickelung, aber unter Zersetzung. In manchen Salzlösungen ist es leichter löslich als in reinem Wasser, z. B. in Lösungen von Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlorkalium, Kaliumnitrat, wobei natürlich in der Lösung alle Säuren mit allen Basen verbunden oder verbindbar gedacht werden müssen. Beim Zusammenreiben von Salmiak mit Glaubersalz wird das trockene Gemenge unter Temperaturerniedrigung feucht, indem ein Brei von Ammoniumsulfat, Kochsalz und vorher als Krystallwasser gebunden gewesenem Wasser entsteht.

Da die nicht neutralen Natriumsalze der Schwefelsäure für sich keine technische Wichtigkeit besitzen, sondern nur als Durchgangsstufen bei der Fabrikation des neutralen Sulfates dienen, so seien sie hier schon kurz beschrieben.

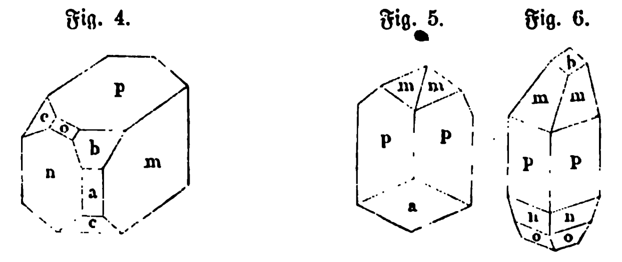
1. Dreiviertelgesättigtes Salz, $Na_3H(SO_4)_2$, bemerkt von Thomson und Mitscherlich, krystallisirt aus der wässerigen Lösung des halbgesättigten Salzes beim Umkrystallisiren zuerst heraus. Glänzende, luftbeständige, oft nadelförmige Krystalle des monoklinischen Systems mit vielen Flächen.

2. Halbgesättigtes Salz (saures Natriumsulfat, primäres Natriumsulfat, saures schwefelsaures Natron), $NaHSO_4$ oder $SO_2{<}^{ONa}_{OH}$. Entsteht durch Erhitzen von Kochsalz mit 2 Aequivalent Schwefelsäure (gleichen Molecülen) oder von neutralem Natriumsulfat mit mehr Schwefelsäure; beim Auflösen der Masse in heißem Wasser entstehen durch Verdunsten über 50° wasserfreie, durch Erkälten gewässerte Krystalle. a) Die wasserfreien sind durchsichtige, lange vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche, triklinisch (Fig. 4 a. f. S.); sehr glänzend, auch beim Trocknen, werden aber an der Luft rasch matt, ohne zu zerfließen. Vol.-Gew. 1,8. Schmelzen nach Thomson bei 149°, nach Graham über 315° ohne Zersetzung und liefern erst bei stärkerer Hitze Vitriolöl. Nach **Kraut** zerfällt ein Theil in Vitriolöl und neutrales Salz, ein anderer in Wasser und pyroschwefelsaures: $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$. Wasser zersetzt das Salz in neutrales Sulfat und wässerige Schwefelsäure; an feuchter Luft auf Fließpapier liegend, hinterlassen die Krystalle (auch die von b) zerfallenes neutrales Sulfat. Weingeist entzieht dem gepulverten Salz alle freie Säure. b) Gewässertes, $NaHSO_4 + H_2O$, bildet oft sehr große durchsichtige Krystalle des

monoklinischen Systems (Fig. 5 u. 6), die meist prismatisch erscheinen. Sie ziehen an feuchter Luft Wasser an.

3. Viertelgesättigtes Salz (Mononatrium-Disulfat) $NaHSO_4, SO_4H_2$, krystallisirt beim Erkalten einer Lösung von 1 Na_2SO_4 in nicht ganz 7 SO_4H_2. Schmilzt etwa bei 100°. Lange, farblose, glänzende Prismen.

4. Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7 = \begin{matrix} SO_2-ONa \\ \rangle O \\ SO_2-ONa \end{matrix}$, bleibt zurück beim Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäureanhydrid ($2\,NaCl + 4\,SO_3 = Na_2S_2O_7 + S_2O_5Cl_2$ Rosenstiehl); beim Glühen von saurem Sulfat (s. oben Nr. 2);



es scheidet sich auch neben dem letzteren aus der warm bereiteten Lösung von Sulfat in rauchendem Vitriolöl aus; kann aus dem rauchenden Vitriolöl des Handels, in dem es stets vorkommt, durch kochende Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Aether und Weingeist gefällt werden. In dem gewöhnlichen calcinirten Sulfat kommt es wohl auch meist vor. — Bei lebhaftem Rothglühen zerfällt es in neutrales Sulfat und Schwefelsäureanhydrid: $Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$; daher rühren auch, wenigstens zum Theil, die dicken weißen Dämpfe, welche das calcinirte Sulfat beim Herausziehen aus dem Ofen ausstößt.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung des Handelssulfates, wie es bei der Fabrikation entsteht, werden am Schlusse des 4. Capitels beschrieben werden. Das sogenannte Bisulfat des Handels ist ein Gemenge von normalem und saurem Natriumsulfat in sehr verschiedenen Verhältnissen, wie es bei der Fabrikation der Salpetersäure als Nebenproduct erhalten wird; vergl. darüber Bd. I, S. 87, sowie, was seine Verwendung betrifft, Cap. 3.

Natürliches Vorkommen des Sulfats.

Das Natriumsulfat wird in der Natur theils wasserfrei gefunden (als Thenardit), theils als krystallisirtes Glaubersalz (Mirabilit, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$), theils in Verbindung mit Calciumsulfat (Glauberit), als Bestandtheil von natürlicher Soda, aufgelöst in natürlichen Wassern, besonders im Meerwasser &c. Eine industrielle Gewinnung des Glaubersalzes findet an mehreren Orten auf Grund dieser Vorkommen statt.

Der Thenardit (Na_2SO_4) krystallisirt rhombisch, in ziemlich spitzen Pyramiden, die zu Drusen und Krusten verbunden sind; seine Oberfläche ist rauh

und wenig glänzend; sein Geschmack ist scharf salzig. An der Luft wird er durch Aufnahme von Wasser matt. Sein Hauptvorkommen ist im Steinsalzgebirge zu Espartinas bei Aranjuez, außerdem in Peru (Tarapaca ꝛc.).

Wasserhaltig kommt das Natriumsulfat als verschiedene Mineralspecies vor; mit 10 Mol. Wasser als Mirabilit, meist nur als Efflorescenzen und krustenartige Ueberzüge auf Gesteinen oder altem Gemäuer, aber in größeren Mengen bei Mühlingen im Aargau in Gyps eingesprengt (Schwarzenberg, Man.), im Salzgebirge zu Hallstadt und Aussee. Andere magnesiahaltige Species sind der Reussin, Löweit und Bloedit (von Ischl).

Im Ebrothale, namentlich bei Lodosa, sind große Lager von wasserhaltigem Natriumsulfat aufgefunden worden, als glasige Schichten von 0,50 oder 0,60 m bis zu mehreren Metern Dicke, eingelagert zwischen Schichten von fettem Thon und Gyps. Auch zu Calatayud und Corvora in Catalonien, bei Santander in Alt-Castilien ꝛc. sind ähnliche Lager gefunden worden. Man beutet diese Lager namentlich zu Lodosa, Alcanadra und Andosilla aus; ferner zu Calmenar de Oreja in der Provinz Madrid. Dieses spanische Sulfat ist ganz eisenfrei und eignet sich deshalb vorzüglich zur Glasfabrikation, ist aber von den meisten englischen Kunden wegen der Ungleichheit seiner Qualität wieder aufgegeben worden.

Andere Vorkommen von mehr oder weniger wasserhaltigem Sulfat sind in Ungarn, der Schweiz, Italien, Frankreich (St. Rambert), als Exanthalose (mit 20,2 Proc. Wasser), ein vulcanisches Product des Vesuv, in einer Höhle zu Kailua auf Hawaii, als Efflorescenz auf den sibirischen und kaukasischen Steppen, auf dem Kalkstein unterhalb der Geneseefälle und bei dem Sweetwater River in den Rocky Mountains (Nordamerika).

Analysen verschiedener Mineralien der Art zeigen:

Mirabilit von St. Rambert

Natron, Na_2O	20,0
Magnesia, MgO	0,7
Schwefelsäure, SO_3	26,0
Salzsäure	Spur
Wasser	53,3

	Bloedit (John)	Reussin (Reuß)	Astrakanit von der Wolgamündung (Göbel)
Na_2SO_4	33,34	66,04	41,00
$MgSO_4$	36,66	31,35	35,18
$CaSO_4$	—	0,42 (mit Sand)	1,75
$MnSO_4$	0,33	—	—
$FeSO_4$	0,34	—	—
$NaCl$	0,33	—	—
$CaCl_2$	—	2,19	—
$MgCl_2$	—	—	0,33
H_2O	22,00	—	21,56

Weit verbreitet ist namentlich das Doppelsalz von Natrium- und Calciumsalz, der Glauberit; in den Salzgruben von Villarubia in Spanien, von Vic in Frankreich, von Berchtesgaden, von Staßfurt, in der Provinz Tarapaca rc.

Analysen davon haben ergeben:

	Varangéville (Pisani)	Villarubia (Brogniart)	Berchtesgaden (Kobell)
Na_2SO_4	50,50	51	48,6
$CaSO_4$	48,78	49	51,0
Thon	0,40		

	Atacama (Hayes)
Na_2O	21,32
CaO	20,68
Fe_2O_3	0,14
SO_3	57,22

Folgendes sind Analysen von spanischem Thenardit, die mir zum Theil aus dem Laboratorium einer französischen Fabrik (I u. II; IV ist von Tarapaca) zugekommen sind:

	I.	II.	III.	IV.
Natriumsulfat	97,50	46,77	99,78	97,48
Calciumsulfat	2,00	41,90	—	—
Natriumcarbonat . . .	—	—	0,22	—
Aluminiumoxyd	—	0,30	—	—
Ferrioxyd	—	0,25	—	—
Wasser	0,15	5,84	—	—
Unlösliches	—	4,94	—	2,19

In Nordamerika, wo in den Sodaseen (s. unten bei natürlicher Soda) ungeheure Mengen von Natriumsulfat vorkommen, finden sich auch große Lager von Thenardit, z. B. in der Nähe des Flusses Verde, Maricopa County, Arizona. Nach Allen und Dunham (Fischer's Jahresb. 1882, S. 335) zeigt die Analyse: 0,09 Cl, 56,35 SO_3, 0,12 CaO, 0,02 MgO, 43,01 Na_2O, 0,38 Unlösliches. Vergl. auch weiter unten bei „Natürliche Soda“.

Sehr häufig wird Natriumsulfat zugleich mit natürlicher Soda (Trona) und Kochsalz zusammen gefunden, z. B. in dem Wasser und den daraus sich abscheidenden Salzmassen der Seen der Araxesebene, welche besonders Abich studirt hat (Journ. f. prakt. Chem. 38, 4; Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl. 5, 246). Sowohl auf der Oberfläche als am Boden der Seen scheiden sich Salzmassen aus, merkwürdigerweise fast wasserfrei. Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung dieser Ausscheidungen, sowie die der (rosenrothen) 30,63 Proc. Salz enthaltenden „Mutterlauge“ des Sees, und diejenige von anderen laugenartigen kleinen Lachen, die sich in der Nähe befinden, mit 34,7 Proc. Salzgehalt:

	Ausscheidungen an der Oberfläche	am Boden	Mutterlaugensalz	Laugenartige Lachen (trocken)
Natriumsulfat . .	80,56	78,44	18,18	15,55
Natriumcarbonat .	16,09	18,42	12,08	68,9
Chlornatrium . .	1,62	1,92	69,73	15,5
Wasser	0,55	1,18		

In Russisch-Kaukasien, bei Batalpachinsk, 25 km von der Eisenbahnstation Barsanky, finden sich zwei Seen, welche Lösungen von fast reinem Glaubersalz enthalten; sie haben keinen Ausfluß, und das während der Regenzeit fallende Wasser verdampft im Sommer, so daß dann Ausscheidungen von Glaubersalz an der Oberfläche entstehen, während im Winter ebensolche von 12 bis 100 mm Dicke durch die Kälte verursacht werden. Das Glaubersalz giebt nach dem Trocknen ein 95procentiges Sulfat. Die Bewohner des Districtes verbrauchen Hunderte von Tonnen dieses Glaubersalzes; der Gesammtgehalt der Seen soll nach Gauthier's Berechnung mindestens 260 000 Tonnen betragen (Chem. Ind. 1890, p. 167).

Hierzu kann ich nach Privatmittheilungen aus dortiger Gegend noch folgende Angaben fügen. Der kleinere der Seen (oder vielmehr flachen Teiche) hat eine Oberfläche von etwa 172 ha und fast durchgängig eine Tiefe von 33 cm, der größere eine Oberfläche von etwa 925 ha und eine ähnliche Tiefe wie der vorige, jedoch mit ziemlich flacher Böschung nach einer Seite hin. Das Wasser enthält bei 18° B. im Liter 293,3 g Na_2SO_4, $10\,H_2O$, nebst 48,34 NaCl und 11,35 $MgSO_4$. Das auskrystallisirende Glaubersalz ist sehr rein; es enthält nach zwei Analysen nach dem Trocknen:

Na_2SO_4	98,82	99,18
NaCl	0,72	0,29
Na_2CO_3	—	0,06
Unlösliches	0,31	0,33
H_2O	0,15	0,14

Der Gesammtvorrath an Glaubersalz (krystallisirtem) wird amtlich auf 655 Mill. Kilogramm geschätzt, wovon ca. 409 Mill. Kilogramm praktisch gewinnbar sind.

Man pumpt das Wasser in den Monaten Juni bis August in vier große, im Lehm ausgegrabene Reservoire von 130 m Länge, 70 m Breite und 2,5 m Tiefe, und beläßt es zwei Jahre dort, wo es sich im Sommer durch Verdunsten concentrirt und im Winter Mirabilit auskrystallisirt. Jedes der vier Reservoire producirt in dem zweijährigen Turnus etwa 4³/₄ Mill. Kilogramm Glaubersalz. Versuche einer Entwässerung durch Hitze in Eisenpfannen und darauf folgendes Calciniren gaben sehr unbefriedigende Resultate; dagegen erhielt man nach meinem Rathe durch Verwittern in den Sommermonaten in offenen Schuppen ein fast wasserfreies, vollkommen eisenfreies, sofort zur Spiegelglasfabrikation geeignetes Product. Dasselbe enthält 98,53 Proc. Na_2SO_4 und 0,59 NaCl.

Nach Berichten von Bachmetjew (Chem. Zeit. 1884, S. 652) befindet sich 30 Werst östlich von Tiflis 2,1 m unter der Erdoberfläche ein ausgedehntes, 1,5 bis 3 m mächtiges Lager von sehr reinem Glaubersalz mit 43 Proc. Na_2SO_4, 55 H_2O und 2 Proc. Beimengungen.

Weitere Notizen über Vorkommen von Sulfat-(Thenardit-)Lagern in Rußland giebt Markownikow (Fischer's Jahresb. 1887, S. 528).

Nach Zoleski (Chem. Ztg. 1893, S. 1695) finden sich in Sibirien mehrere Glaubersalzseen, aus denen auch festes Natriumsulfat gewonnen und zu Barnaul nach dem Leblanc-Verfahren auf Soda verarbeitet wird.

Nach Paternò (Liebig's Jahresb. 1880, S. 1423) wird in Sicilien eine zwei Meter mächtige Schicht von Glaubersalz bei Bompensieri, Gemeinde Montedoro, im Großen abgebaut. Die Analyse ergab 55,68 Proc. Wasser, also fast die theoretische Menge von 55,90 Proc.; das wasserfreie Salz enthielt 55,15 bis 55,25 Proc. SO_3 (nach der Formel 55,33 Proc.).

III. Salzsäure.

Geschichtliches.

Die Alten kannten schon die Cementation des silberhaltigen Goldes durch Erhitzen desselben mit Kochsalz und Vitriol oder Alaun, wobei die sich entwickelnde Salzsäure wirkt. Die arabischen Alchemisten kannten schon das Königswasser; aber die reine wässerige Salzsäure wird zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert als spiritus salis erwähnt. Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts erwähnt ihrer Austreibung mittelst Thons; Glauber nennt sie noch (1648) die theuerste unter allen Säuren und am schwersten zu bereiten! Die von ihm entdeckte Bereitung derselben aus Kochsalz und Vitriolöl hielt er geheim. Schon Glauber kannte das salzsaure Gas, aber erst Priestley sammelte es über Quecksilber auf und beschrieb 1772 seine Eigenschaften (Genaueres in Kopp's Geschichte der Chemie 3, 346).

Chemische Eigenschaften der Salzsäure, HCl.

(Chlorwasserstoffsäure.)

Die Salzsäure findet sich in der Natur schon fertig gebildet in freiem Zustande oder in wässeriger Lösung vor, z. B. in vulcanischen Exhalationen, Quellen und Bächen; auch in dem Wasser einiger Flüsse, zugleich mit freier Schwefelsäure (vergl. Bd. I, S. 100). Im thierischen Körper kommt meist freie Salzsäure vor, weil die Labdrüsen solche absondern, also der Magensaft sie wenigstens zeitweise enthält. Beim Hunde enthält z. B. der Magensaft im Mittel gegen 3 Proc. HCl. Auch in den Speicheldrüsen von Dolium galea kommt 0,4 Proc. HCl neben freier Schwefelsäure vor.

Synthetisch gebildet wird die Salzsäure aus ihren Elementen, wenn dieselben in gleichen Volumen gemischt dem Tageslicht ausgesetzt werden, worauf Bunsen und Roscoe's Methode zur Messung der photochemischen Wirkung der Lichtstrahlen beruht. Im Sonnenlichte erfolgt die Vereinigung beider Gase unter Explosion; ebenso durch Erhitzen, oder durch den elektrischen Funken (letzteres noch bei großer Verdünnung mit Sauerstoff), dagegen nicht durch Platinschwamm.

Außerdem bildet sich Salzsäure bei der Einwirkung des Chlors auf alle Wasserstoffverbindungen (außer Flußsäure), besonders auch auf die organischen Substanzen, unter verschiedenen Bedingungen; auch durch Einwirkung von Wasserstoff, und namentlich von Wasserstoffverbindungen auf viele Chlorverbindungen.

Versuche über die Bildung von HCl aus H, O und Cl unter verschiedenen Bedingungen beschreiben Hautefeuille und Margueritte (Compt. rend. **109**, 641; J. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 184).

Die Bildungswärme von gasförmigem Chlorwasserstoff aus neuen Elementen ist für 36,5 g HCl = + 22° W.-E. bei 15°, + 26,0 W.-E. bei 2000°. Diejenige des Hydrates aus 1 Mol. gasförmiger HCl mit 2 Mol. flüssigem Wasser = + 11,6, mit 6,5 Mol. Wasser = + 16,5, mit 8 Mol. Wasser = + 17,4 W.-E.

Wasserfreier Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, bestehend aus gleichen Volumen H und Cl, dem Gewichte nach aus 2,74 Proc. H und 97,26 Proc. Cl. Durch Kälte und Druck wird er leicht zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei — 110° noch nicht erstarrt, und trockenes Lackmuspapier nicht sofort röthet. Ihr specifisches Gewicht ist bei 0°: 0,908, bei 15,85°: 0,835 u. s. w. (Ansdell, Chem. News 41, p. 75); sie übt (nach demselben Autor) bei nachstehenden Temperaturen den folgenden Druck aus:

4°	29,8 Atm.	33,4°	58,85 Atm.
9,25°	33,9 „	39,4°	66,95 „
13,8°	37,75 „	44,8°	75,20 „
18,1°	41,80 „	48,0°	80,80 „
22,0°	45,75 „	49,4°	84,75 „
26,75°	51,00 „	50,56°	85,33 „

Der kritische Punkt ist bei 51,25°.

Durch Elektrolyse wird die Salzsäure zersetzt, das trockene Gas nur in ganz unbedeutendem Maße beim fortgesetzten Durchschlagen von elektrischen Funken oder Inductionsfunken, und theilweise auch durch Erhitzung auf 1500°. Wässerige Salzsäure, in einer verschlossenen Flasche anhaltend dem Sonnenlichte ausgesetzt, entwickelt freies Chlor, das man durch Blattgold schon nach einigen Stunden nachweisen kann.

Die Salzsäure hat sehr große Verwandtschaft zum Wasser, und verdichtet sich schon mit dem Wasserdampfe der Luft zu reichlichen Nebeln; Wasser verschluckt sie unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, und selbst krystallwasserhaltiger Borax, Magnesiumsulfat oder Glaubersalz absorbiren sie aus Gasgemengen.

Die wässerige Salzsäure ist farblos, wenn sie nicht Verunreinigungen enthält; eine gelbliche Farbe kann von Eisenchlorid, Chlor oder organischen Sub-

Nach Berichten von **Bachmetjew** (Chem. Zeit. 1884, S. 652) befindet sich 30 Werst östlich von Tiflis 2,1 m unter der Erdoberfläche ein ausgedehntes, 1,5 bis 3 m mächtiges Lager von sehr reinem Glaubersalz mit 43 Proc. Na_2SO_4, 55 H_2O und 2 Proc. Beimengungen.

Weitere Notizen über Vorkommen von Sulfat-(Thenardit-)Lagern in Rußland giebt **Markownikow** (Fischer's Jahresb. 1887, S. 528).

Nach **Zoleski** (Chem. Ztg. 1893, S. 1695) finden sich in Sibirien mehrere Glaubersalzseen, aus denen auch festes Natriumsulfat gewonnen und zu Barnaul nach dem Leblanc-Verfahren auf Soda verarbeitet wird.

Nach **Paternò** (Liebig's Jahresb. 1880, S. 1423) wird in Sicilien eine zwei Meter mächtige Schicht von Glaubersalz bei Bompensieri, Gemeinde Montedoro, im Großen abgebaut. Die Analyse ergab 55,68 Proc. Wasser, also fast die theoretische Menge von 55,90 Proc.; das wasserfreie Salz enthielt 55,15 bis 55,25 Proc. SO_3 (nach der Formel 55,33 Proc.).

III. Salzsäure.

Geschichtliches.

Die Alten kannten schon die Cementation des silberhaltigen Goldes durch Erhitzen desselben mit Kochsalz und Vitriol oder Alaun, wobei die sich entwickelnde Salzsäure wirkt. Die arabischen Alchemisten kannten schon das Königswasser; aber die reine wässerige Salzsäure wird zuerst bei **Basilius Valentinus** im 15. Jahrhundert als spiritus salis erwähnt. **Libavius** am Ende des 16. Jahrhunderts erwähnt ihrer Austreibung mittelst Thons; **Glauber** nennt sie noch (1648) die theuerste unter allen Säuren und am schwersten zu bereiten! Die von ihm entdeckte Bereitung derselben aus Kochsalz und Vitriolöl hielt er geheim. Schon **Glauber** kannte das salzsaure Gas, aber erst **Priestley** sammelte es über Quecksilber auf und beschrieb 1772 seine Eigenschaften (Genaueres in **Kopp's** Geschichte der Chemie 3, 346).

Chemische Eigenschaften der Salzsäure, HCl.

(Chlorwasserstoffsäure.)

Die Salzsäure findet sich in der Natur schon fertig gebildet in freiem Zustande oder in wässeriger Lösung vor, z. B. in vulcanischen Exhalationen, Quellen und Bächen; auch in dem Wasser einiger Flüsse, zugleich mit freier Schwefelsäure (vergl. Bd. I, S. 100). Im thierischen Körper kommt meist freie Salzsäure vor, weil die Labdrüsen solche absondern, also der Magensaft sie wenigstens zeitweise enthält. Beim Hunde enthält z. B. der Magensaft im Mittel gegen 3 Proc. HCl. Auch in den Speicheldrüsen von Dolium galea kommt 0,4 Proc. HCl neben freier Schwefelsäure vor.

Synthetisch gebildet wird die Salzsäure aus ihren Elementen, wenn dieselben in gleichen Volumen gemischt dem Tageslicht ausgesetzt werden, worauf Bunsen und Roscoe's Methode zur Messung der photochemischen Wirkung der Lichtstrahlen beruht. Im Sonnenlichte erfolgt die Vereinigung beider Gase unter Explosion; ebenso durch Erhitzen, oder durch den elektrischen Funken (letzteres noch bei großer Verdünnung mit Sauerstoff), dagegen nicht durch Platinschwamm.

Außerdem bildet sich Salzsäure bei der Einwirkung des Chlors auf alle Wasserstoffverbindungen (außer Flußsäure), besonders auch auf die organischen Substanzen, unter verschiedenen Bedingungen; auch durch Einwirkung von Wasserstoff, und namentlich von Wasserstoffverbindungen auf viele Chlorverbindungen.

Versuche über die Bildung von HCl aus H, O und Cl unter verschiedenen Bedingungen beschreiben Hautefeuille und Margueritte (Compt. rend. **109**, 641; J. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 184).

Die Bildungswärme von gasförmigem Chlorwasserstoff aus neuen Elementen ist für 36,5 g HCl = + 22° W.-E. bei 15°, + 26,0 W.-E. bei 2000°. Diejenige des Hydrates aus 1 Mol. gasförmiger HCl mit 2 Mol. flüssigem Wasser = + 11,6, mit 6,5 Mol. Wasser = + 16,5, mit 8 Mol. Wasser = + 17,4 W.-E.

Wasserfreier Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, bestehend aus gleichen Volumen H und Cl, dem Gewichte nach aus 2,74 Proc. H und 97,26 Proc. Cl. Durch Kälte und Druck wird er leicht zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei — 110° noch nicht erstarrt, und trockenes Lackmuspapier nicht sofort röthet. Ihr specifisches Gewicht ist bei 0°:0,908, bei 15,85°:0,835 u. s. w. (Ansdell, Chem. News 41, p. 75); sie übt (nach demselben Autor) bei nachstehenden Temperaturen den folgenden Druck aus:

4°	29,8 Atm.	33,4°	58,85 Atm.
9,25°	33,9 „	39,4°	66,95 „
13,8°	37,75 „	44,8°	75,20 „
18,1°	41,80 „	48,0°	80,80 „
22,0°	45,75 „	49,4°	84,75 „
26,75°	51,00 „	50,56°	85,33 „

Der kritische Punkt ist bei 51,25°.

Durch Elektrolyse wird die Salzsäure zersetzt, das trockene Gas nur in ganz unbedeutendem Maße beim fortgesetzten Durchschlagen von elektrischen Funken oder Inductionsfunken, und theilweise auch durch Erhitzung auf 1500°. Wässerige Salzsäure, in einer verschlossenen Flasche anhaltend dem Sonnenlichte ausgesetzt, entwickelt freies Chlor, das man durch Blattgold schon nach einigen Stunden nachweisen kann.

Die Salzsäure hat sehr große Verwandtschaft zum Wasser, und verdichtet sich schon mit dem Wasserdampfe der Luft zu reichlichen Nebeln; Wasser verschluckt sie unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, und selbst krystallwasserhaltiger Borax, Magnesiumsulfat oder Glaubersalz absorbiren sie aus Gasgemengen.

Die wässerige Salzsäure ist farblos, wenn sie nicht Verunreinigungen enthält; eine gelbliche Farbe kann von Eisenchlorid, Chlor oder organischen Sub-

stanzen herrühren. Sie gesteht erst unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers zu einer butterartigen Masse. Im concentrirteren Zustande raucht sie an der Luft. Nach H. Deicke absorbirt 1 ccm Wasser bei t^0 und 0,76 m die unter *a* angegebene Anzahl von Cubikcentimetern Salzsäuregas derselben Temperatur und desselben Druckes; dadurch erhält die entstehende Salzsäure das unter *s* angegebene specifische Gewicht und den unter *c* angegebenen Procentgehalt.

t^0	*a* Volum	*s*	*c* Procent
0	525,2	1,2257	45,148
4	494,7	1,2265	44,361
8	480,3	1,2185	43,828
12	471,3	1,2148	43,277
14	462,4	1,2074	42,829
18	451,2	1,2064	42,344
18,25	450,7	1,2056	42,283
23	435,0	1,2014	41,536

Die Löslichkeit des Chlorwasserstoffes bei ein und derselben Temperatur steht im umgekehrten Verhältnisse zum Luftdruck. Nach Roscoe und Dittmar (Ann. Chem. Pharm. **112**, 327) absorbirt bei 0° 1 g Wasser nach folgender Tabelle G g HCl beim Drucke P:

P	G	P	G
60 mm	0,613 g	600 mm	0,800 g
100 „	0,657 „	700 „	0,817 „
150 „	0,686 „	800 „	0,831 „
200 „	0,707 „	900 „	0,844 „
250 „	0,724 „	1000 „	0,856 „
300 „	0,738 „	1100 „	0,859 „
400 „	0,753 „	1200 „	0,882 „
500 „	0,782 „	1300 „	0,895 „

Für den Luftdruck von 760 mm giebt folgende Tabelle derselben Autoren die Veränderungen der Löslichkeit von HCl in Wasser bei Veränderungen der Temperatur:

1 g Wasser absorbirt bei

0° C. . . .	0,825 g HCl	32° C. . . .	0,665 g HCl
4° „ . . .	0,804 „ „	36° „ . . .	0,649 „ „
8° „ . . .	0,783 „ „	40° „ . . .	0,633 „ „
12° „ . . .	0,762 „ „	44° „ . . .	0,618 „ „
16° „ . . .	0,742 „ „	48° „ . . .	0,603 „ „
20° „ . . .	0,721 „ „	52° „ . . .	0,589 „ „
24° „ . . .	0,700 „ „	56° „ . . .	0,575 „ „
28° „ . . .	0,682 „ „	60° „ . . .	0,561 „ „

Die concentrirte wässerige Salzsäure verliert beim Erwärmen Gas und Wasser und wird durch Kochen schwächer, bis die Säure (nach Bineau) das

specifische Gewicht 1,101 und einen Gehalt von 20,17 HCl neben 79,82 Wasser erreicht hat, was genau der Formel $HCl, 8 H_2O$ entspricht; sie kocht dann bei 110° C. und destillirt unverändert. Umgekehrt verliert verdünntere Salzsäure beim Erhitzen mehr Wasser als Gas, bis sie genau auf demselben Punkte angekommen ist. Roscoe und Dittmar haben dies für einen von 0,76 wenig oder gar nicht abweichenden Barometerstand bestätigt, mit der geringen Abweichung, daß sie den Procentgehalt der unverändert kochenden Salzsäure = 20,24 fanden. Aber sie fanden, daß bei niedrigerem Luftdrucke die unverändert destillirbare Säure stärker, bei höherem Luftdruck schwächer wird, wie es folgende Tabelle zeigt:

Luftdruck m	Proc. HCl	Luftdruck m	Proc. HCl	Luftdruck m	Proc. HCl
0,05	23,2	0,8	20,2	1,7	18,8
0,1	22,9	0,9	19,9	1,8	18,7
0,2	22,3	1,0	19,7	1,9	18,6
0,3	21,8	1,1	19,5	2,0	18,5
0,4	21,4	1,2	19,4	2,1	18,4
0,5	21,1	1,3	19,3	2,2	18,3
0,6	20,7	1,4	19,1	2,3	18,2
0,7	20,4	1,5	19,0	2,4	18,1
0,76	20,24	1,6	18,9	2,5	18,0

An der Luft verliert nach Bineau die stärkere Salzsäure allmälig HCl, bis sie das Vol.-Gewicht von 1,128 bei 15° hat, wobei sie dann 25,2 Proc. HCl enthält, was der Formel $HCl, 6 H_2O$ entspricht, und bei 106° siedet, unter Verlust von Gas. Auch hier spielt natürlich die Temperatur eine Rolle. Beim Durchleiten von Luft durch Salzsäure wird ein Theil derselben verdampft; es hinterbleibt dann für jede Temperatur eine Säure von bestimmter Stärke, die nunmehr verändert verdampft; jede stärkere oder schwächere Säure verändert dabei ihre Zusammensetzung, bis der der betreffenden Temperatur entsprechend Punkt erreicht ist, der durch folgende Tabelle (von Roscoe und Dittmar) angezeigt ist:

Temp.	Proc. HCl	Temp.	Proc. HCl	Temp.	Proc. HCl
0°	25,0	35°	23,9	70°	22,6
5°	24,9	40°	23,8	75°	22,3
10°	24,7	45°	23,6	80°	22,0
15°	24,6	50°	23,4	85°	21,7
20°	24,4	55°	23,2	90°	21,4
25°	24,3	60°	23,0	95°	21,1
30°	24,1	65°	22,8	100°	20,7

Mithin ist die bei einem bestimmten Drucke unverändert, also bei constanter Temperatur siedende Salzsäure identisch mit derjenigen, die unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temperatur durch einen trockenen Luftstrom unverändert bleibt, wie es folgende Tabelle näher erweist:

Druck m	Siedepunkt	Proc. HCl	Temperatur beim Luftstrome	Proc. HCl
0,10	61—62°	22,8	62°	22,9
0,21	76—77°	22,1	77°	22,2
0,30	84—85°	21,7	85°	21,7
0,38	91°	21,3	91°	21,4
0,49	97°	20,9	98°	21,1
0,62	103°	20,6		

Weitere Untersuchungen über die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen den festen, flüssigen und gasförmigen Zuständen der Salzsäure rühren von Roozeboom (Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, S. 365 und 1888, S. 459) und R. B. Warder (Chem. News 1891, **63**, 17) her.

Ein festes Dihydrat der Salzsäure, HCl, $2 H_2O$, das 50,35 Proc. HCl enthalten muß, krystallisirt bei — 17,4° (Pierre und Puchot, Compt. rend. **82**, 45). Pickering (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 279) hat es wahrscheinlich gemacht, daß auch ein bei — 25° krystallisirendes Trihydrat, mit 40,33 Proc. HCl, besteht. Bei größerer Verdünnung sinkt der Gefrierpunkt immer tiefer; eine Säure von 30,3 Proc. krystallisirt nicht einmal bei — 83°. Erst bei 23,9 Proc. HCl tritt wieder eine Krystallisation bei — 79° ein, und zwar von Wasser; von hier ab steigt der Gefrierpunkt wieder allmälig in die Höhe.

Für das specifische Gewicht der Salzsäure existiren ältere Tabellen von Davy, Kirwan, Dalton und Ure (abgedruckt bei Gmelin-Kraut I, 1, S. 385), von denen die letztere noch heute namentlich in England viel gebraucht wird. Auf dem Continent ist sie fast ganz durch diejenige von J. Kolb (Compt. rend. **74**, 337) verdrängt worden, die auch in der 1. Auflage dieses Werkes, S. 156, wiedergegeben ist. Auch diese Tabelle ist veraltet durch die von mir mit Marchlewski ausgearbeitete (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 133), welche hiermit folgt. Bei ihrer Benutzung muß natürlich beachtet werden, daß sie sich auf chemisch-reine Salzsäure bezieht, und daß Handelssäuren für ein bestimmtes specifisches Gewicht weniger HCl als nach dieser Tabelle enthalten werden. Namentlich die „Ofensäuren“ enthalten oft mehrere Procent Schwefelsäure neben Eisen u. s. w. Die vorliegende Tabelle bezieht sich auf eine Temperatur von 15°; die Veränderung des specifischen Gewichtes durch höhere oder niedere Temperatur ist in einer in meinem „Taschenbuch für die Sodafabrikation“, 2. Aufl., S. 156 und 157, gegebenen Tabelle abzulesen.

(Hierher siehe die Tabelle S. 36 u. 37.)

Pickering (Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 278) giebt folgende Volumgewichte von Salzsäuren bei 15°, aber berechnet auf Wasser von 15° = 1 (und anscheinend ohne Correctur für den luftleeren Raum).

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{15^0}$	Proc. HCl	Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{15^0}$	Proc. HCl
1,03150	6,382	1,19703	39,831
1,07255	14,788	1,20207	41,212
1,09675	19,688	1,20430	41,901
1,12479	25,260	1,21076	43,136
1,17138	34,464	1,21479	44,345
1,18687	37,596		

Die specifische Wärme von Salzsäuren ist nach Hammerl (Compt. rend. 89, 902) bei verschiedenen Concentrationen wie folgt:

Gew.-Proc. HCl	Spec. Wärme	Gew.-Proc. HCl	Spec. Wärme
32,37	0,6260	18,30	0,7502
28,18	0,6602	12,50	0,8132
25,37	0,6797	6,53	0,8983
23,82	0,6895	4,8	0,9310

Die Salzsäure ist eine sehr starke Säure, welche auch in sehr großer Verdünnung noch das Lackmuspapier röthet und stark sauer schmeckt. Sie löst die meisten Metalloxyde unter Bildung von Chloriden, und ebenso auch viele Metalle, unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoffgas; vor allem sämmtliche Metalle, welche auch durch verdünnte Schwefelsäure aufgelöst werden. Auch das Blei, welches von verdünnter Schwefelsäure so gut wie gar nicht angegriffen wird, wird von Salzsäure, wenn sie etwas concentrirt und heiß ist, sehr schnell corrodirt und aufgelöst, und es sind daher bleierne Gefäße, Röhren u. dgl. bei ihrer Condensation oder Verwendung möglichst zu vermeiden.

Ungemein wichtig ist die Wirkung, welche die Salzsäure auf sauerstoffreichere Oxyde ausübt, nämlich auf die Superoxyde des Mangans, des Bleies, die Chromsäure und ihre Salze, die Salpetersäure &c. In allen diesen Fällen wirkt, zum Theil erst beim Erhitzen, der beim Auflösen des Metalles oder bei der Salpetersäure durch deren Zerlegung frei werdende active Sauerstoff auf die überschüssige Salzsäure ein, wodurch neben Wasser freies Chlor entsteht. Hierauf beruht die industrielle Darstellung des Chlors und seiner Präparate; sowie auch die lösende Wirkung des Königswassers, d. h. einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure auf Gold, Platin &c. Die Salzsäure treibt auch die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen aus; viele Silicate, namentlich die Zeolithe, und auch künstlich dargestellte (Schlacken) werden durch Digestion mit Salzsäure unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zerlegt, am leichtesten natürlich die in Wasser löslichen des Kaliums und Natriums. Phosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure &c. werden sehr häufig durch Salzsäure abgeschieden. Selbst die Schwefelsäure erweist sich unter gewissen Umständen der Salzsäure gegenüber als die schwächere Säure, obwohl sie wegen ihrer größeren Feuerbeständigkeit und Verwandtschaft zum Wasser die letztere meist austreibt. Julius Thomsen hat auf thermochemischem Wege gezeigt, daß in verdünnter Lösung die Salzsäure die doppelte Avidität der Schwefelsäure besitzt, d. h. bei gleichen Aequivalenten ihr $^2/_3$ der

Specifische Gewichte von reiner Salzsäure bei 15°C., reducirt auf luftleeren Raum.

(Lunge und Marchlewski.)

Volum-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grade Baumé	Densimeter-Grade	100 G.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure — Procent						1 Liter enthält Kilogramm Säure von					
			reines HCl	18 gräd. Säure	19 gräd. Säure	20 gräd. Säure	21 gräd. Säure	22 gräd. Säure	reines HCl	18° B.	19° B.	20° B.	21° B.	22° B.
1,000	0,0	0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
1,005	0,7	0,5	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
1,010	1,4	1	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061
1,015	2,1	1,5	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
1,020	2,7	2	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
1,025	3,4	2,5	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
1,030	4,1	3	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
1,035	4,7	3,5	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
1,040	5,4	4	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
1,045	6,0	4,5	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
1,050	6,7	5	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
1,055	7,4	5,5	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
1,060	8,0	6	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365
1,065	8,7	6,5	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397
1,070	9,4	7	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
1,075	10,0	7,5	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460
	10,6	8	16,15	57,39	53,92	50,81	47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493

1,095	12,4	9,5	19,06	67,73	63,64	59,37	56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
1,100	13,0	10	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
1,105	13,6	10,5	20,97	74,52	70,01	65,32	62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
1,110	14,2	11	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
1,115	14,9	11,5	22,86	81,23	76,32	71,21	67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0,719
1,120	15,4	12	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	12,5	24,78	88,06	82,74	77,19	73,64	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	13	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	13,5	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	14	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,1425	18,0		28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	14,5	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	15	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0		29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,3	15,5	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	16	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0		32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	16,5	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	17	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0		33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,171	1,113
1,175	21,4	17,5	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	18	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	18,5	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	19	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	19,5	38,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	20	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

Basis entzieht. Boussingault (Compt. rend. 78, 593) hat directe Versuche über die Zersetzung von Sulfaten durch HCl bei höherer Temperatur angestellt. Besonders beweisend sind aber die Ergebnisse, welche C. Hensgen (Ber. der deutsch. chem. Ges. 9, 1671) bei der Einwirkung von trockener gasförmiger Salzsäure auf verschiedene Sulfate enthielt. Kaliumsulfat wird dabei weder in der Kälte, noch bei 100° merklich zersetzt, aber etwas unter Dunkelrothgluth trat fast quantitative Zersetzung in Chlormetall und freie Schwefelsäure ein. Ebenso verhält sich entwässertes Natriumsulfat; dagegen krystallisirtes Glaubersalz (Na_2SO_4, $10\,H_2O$) geht durch einen Strom von Salzsäuregas schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei — 17° vollständig in Chlornatrium über, indem es zuerst in seinem Krystallwasser schmilzt und dann die Temperatur auf 53 bis 55° steigt. Ebenso vollständig wurde Lithiumsulfat zersetzt; fast, aber nicht ganz vollständig, die Sulfate des Bariums, Strontiums und Calciums. Entwässertes oder nur ein Molecül Wasser enthaltendes Kupfersulfat scheint mit trockener Salzsäure ein Additionsproduct von der Formel $CuSO_4 + 2\,HCl$ zu bilden, welches an trockener Luft über Aetzkalk seine Salzsäure wieder vollständig, aber in einem Luftstrome oder in Sauerstoff erhitzt freies Chlor und Wasser abgiebt, und wahrscheinlich eine wichtige Rolle in dem Deacon'schen Chlorbereitungsverfahren spielt. Man darf bei diesen Versuchen nicht außer Acht lassen, daß dabei die Sulfate einem großen Ueberschuß von Salzsäure in einer Atmosphäre dieses Gases ausgesetzt waren. Unter gewöhnlichen Umständen verläuft die Reaction anders. Wenn man ein Chlorid, also z. B. Chlornatrium, mit Schwefelsäure übergießt, so wird die Salzsäure jedenfalls theilweise frei und kann bei Erhöhung der Temperatur vollständig ausgetrieben werden, indem nach Austreibung der freien Salzsäure die Schwefelsäure auf einen neuen Theil des Chlorids zersetzend einwirken kann.

Die Salzsäure wirkt schon in Mengen von weniger als 0,5 Proc. fäulnißverhindernd (N. Sieber, Liebig's Jahresb. 1879, S. 1020); dafür aber ist sie auch ein starkes Pflanzengift und ist demnach ein sehr schädlicher Bestandtheil der aus chemischen Fabriken entweichenden Kamingase oder des „Hüttenrauches“. Insofern diese Wirkung mit derjenigen der schwefligen Säure zusammenfällt, ist diese Frage schon Bd. I, S. 55 und 94 besprochen worden; wir kommen aber bei der Condensation der Salzsäure (Cap. 7) darauf zurück.

Die Wirkung der Salzsäure auf den thierischen Organismus untersuchte besonders Lehmann (Arch. f. Hygiene 1886, S. 16). Schon bei 0,01 Proc. Salzsäuregas in der Luft zeigten sich Reizerscheinungen; bei 0,1 bis 0,15 Proc. starben Thiere in wenigen Stunden. Ein kräftiger Mann fand die Luft schon bei 0,004 Proc. HCl unerträglich; keinesfalls sollte die Luft in Fabriken je über 0,01 Proc. enthalten.

IV. Kohlensaures Natron.

Geschichtliches.

Die Soda, das jetzt technisch wichtigste aller Mineralsalze (wenn wir das Kochsalz ausnehmen), ist dies keineswegs immer gewesen, obwohl sie schon seit dem grauesten Alterthume bekannt gewesen zu sein scheint. Im alten Testamente wird schon eine Substanz erwähnt, welche zum Reinigen diente und mit Essig aufbrauste, und zwar unter dem Namen „neter". Augenscheinlich war dies dasselbe egyptische Wort, welches von den Griechen als *νιτρον*, von den Römern als „nitrum" bezeichnet wurde, und von dem es jetzt ganz unzweifelhaft feststeht, daß es nicht Salpeter, sondern Soda bedeuten soll (Kopp, Geschichte der Chemie 4, 23). Das Wort „natron" ist erst seit dem 15. Jahrhundert in Europa zur Bezeichnung des natürlich vorgefundenen oder aus Pflanzen dargestellten Alkalicarbonats üblich. Die Araber bezeichnen dieses zuweilen als „nitrum", öfter aber als „kali" oder „alkali", und auch der Ausdruck „soda" kommt schon bei Geber vor. Alle drei Ausdrücke: Natron, Kali und Soda, bezeichneten also dasselbe, nämlich fixes Alkali irgend welcher Herkunft. Das, was wir heute Kali und Natron, resp. deren Salze, nennen, wurde damals regelmäßig verwechselt, oder nur für Modificationen eines und desselben Stoffes gehalten. Der erste, welcher eine Verschiedenheit zwischen beiden erkannte, war Stahl (1702); doch stellte erst Duhamel 1736 es vollkommen fest, daß die Basis des Kochsalzes eine eigenthümliche, von der des „Weinsteinsalzes" verschiedene sei. Immerhin wollten verschiedene Chemiker den Unterschied zwischen „vegetabilischem" und „mineralischem" (der letztere Name wurde der Basis des Kochsalzes 1759 von Marggraf gegeben) Alkali noch nicht zugeben, und noch 1782 stellte die Göttinger Societät eine darauf bezügliche Preisfrage; doch können wir um diese Zeit den Punkt als endgültig entschieden annehmen (Kopp a. a. O.).

Eigenschaften der Natriumcarbonate.

Das wasserfreie Natriumcarbonat hat die Formel Na_2CO_3

	Moleculargewicht	Procent
Na_2O	62,1	58,53
CO_2	44	41,47
	106,1	100,00

Es ist ein weißes, undurchsichtiges Salz, vom Vol.-Gew. 2,407 bei 20° (Favre und Valson), 2,6459 (Karsten), 2,509 (Filhol); nach Quincke von 2,509 bei 0°, von 2,041 beim Schmelzpunkt. Es schmilzt in der Glühhitze (nach Carnelley, Journ. Chem. Soc. 1878, 2, 280 bei 814°; nach Le Chatelier bei 810°, nach Victor Meyer und Riddle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 2449, aber erst bei 1098°); es verliert dabei etwas Kohlensäure, nämlich nach

früheren Angaben bei Gelbgluth 1,34 bis 1,38 Proc.; bei Rothgluth wird die CO_2 bis auf 0,54 Proc. wieder aufgenommen. Beim Erhitzen mit dem Gebläse steigt der Kohlensäureverlust bis auf 1,75 Proc., wenn das Salz sich in der an Kohlensäure reichen Atmosphäre der Verbrennungsgase befindet; andernfalls steigt der Verlust proportional der Zeit des Glühens. Wasserdampf treibt aus der in Platin schmelzenden Soda durch Bildung von Natronhydrat Kohlensäure aus. Kohle zerlegt sich mit ihr beim Weißglühen in Natrium und Kohlensäure; Schwefel wirkt darauf bei 275° unter Bildung von Schwefelnatrium und Natriumthiosulfat.

Eine genaue Untersuchung über die Veränderung des Natriumcarbonats beim Glühen (die namentlich mit Bezug auf den Gebrauch dieses Salzes als Ursubstanz für die Titerstellung von Normalsäure von Wichtigkeit ist) rührt von Dittmar her (J. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 733). Beim Erhitzen zur Rothgluth in einem Platintiegel im Wasserstoffstrome entstand ein Gemenge von Na_2CO_3 mit 11,9 bis 20 Proc. NaOH. Bei zweistündigem Erhitzen in einem Platinschiffchen, das sich in einem durch einen Muffelofen hellglühend gemachten Porzellanrohre befand, entstand im Stickstoffstrome ein Gemenge von 98,168 Na_2CO_3 mit 1,759 Na_2O. Diese Dissociation läßt sich vollkommen vermeiden, wenn man die Soda nicht weit über ihren Schmelzpunkt in einer Kohlensäure-Atmosphäre erhitzt; es hinterbleibt dann vollkommen reines Na_2CO_3 als fast durchsichtiges und kaum hygroskopisches Glas, sehr geeignet als Titersubstanz. Bei der Temperatur des Gasgebläses ist die Dissociation nicht ganz zu vermeiden, vielleicht in Folge von Diffusion im Wasserstoff durch den Platintiegel hindurch. Die Beobachtungen von Pickering (Journ. Chem. Soc. **51**, 72) stimmen im Wesentlichen damit überein.

Die Bildungswärme von 1 Mol. Na_2CO_3 aus den Elementen Na_2, C und O_3 ist + 270,2 W.-E. Die Neutralisationswärme von CO_2 mit 2 NaOH = + 20,2 W.-E. Die Lösungswärme von 1 Mol. Na_2CO_3 in 400 Mol. H_2O ist + 5,5 W.-E.

Ueber die Schädlichkeit von Sodastaub und Ammoniak für den Pflanzenwuchs berichten Römer, Haselhoff und König (Chem.-Ztg. 1892, Rep. 228).

Im reinen Zustande wird das Natriumcarbonat durch Erhitzen von reinem krystallisirten 10fach gewässerten Salz erhalten, was jedoch einigermaßen unbequem ist, weil dieses Salz erst in seinem Krystallwasser schmilzt. Besser ist es daher, es durch Glühen aus dem Natriumbicarbonat zu erhalten, um so mehr, als sich dieses letztere sehr leicht durch Auswaschen des käuflichen Salzes mit destillirtem Wasser völlig rein darstellen läßt, und ohnehin das 10fach gewässerte Salz im reinen Zustande am bequemsten auf diese Weise und durch Wiederauflösen der calcinirten reinen Soda zu erhalten ist.

Mit Wasser zusammengebracht erhitzt sich das trockene Natriumcarbonat und löst sich dann. Aus der Lösung krystallisirt es mit verschiedenem Wassergehalt, 1. je nach der Temperatur, bei welcher die Lösung eingedampft wird; 2. je nachdem die kochend bereitete Lösung bei freiem, bei gehindertem oder doch beschränktem Luftzutritt erkaltet. Die verschiedenen Hydrate sind folgende:

1. **Einfach gewässertes Salz**, Na_2CO_3, H_2O. (Moleculargewicht 124,1; 85,49 Proc. Na_2CO_3, 14,51 Proc. H_2O). Natürlich vorkommend als **Thermonatrit**. Härte 1 bis 1,5, spec. Gew. 1,5 bis 1,6. Fällt beim Einkochen der wässerigen Lösung nieder; krystallisirt auch beim Erkalten der gesättigten wässerigen Lösung bei einer Temperatur von über 30°, oder wenn man das 10fach gewässerte Salz einige Zeit lang im Krystallwasser geschmolzen erhält. Nach **Thomsen** (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 2042) ist jedoch das in diesem Falle entstehende Salz zweifach gewässertes Natriumcarbonat, welches an trockener Luft sehr leicht 1 Mol. Wasser verliert.

Das einfach gewässerte Salz bleibt auch beim Verwittern der wasserreicheren Verbindungen bei 37,5° an der Luft zurück. Es bildet Krystalle des rhombischen Systems, theils nach der Basis oder dem Makropinakoid tafelförmig, theils durch die Ausdehnung der Basis und des Brachypinakoides prismatisch werdend. Beim Erwärmen schmilzt es nicht, sondern verliert sein Wasser zwischen 87 und 100° und zerfällt dabei zum zarten Pulver. An der Luft nimmt es Wasser und Kohlensäure auf und geht dabei schließlich in „Urao" über (s. u.). Bei 104° löst es sich weniger reichlich in Wasser als bei 38°; beim Kochen der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung scheidet sich ein Theil des Salzes ab und löst sich beim Abkühlen in verschlossenem Gefäße wieder auf; bei 15 bis 20° enthält diese Lösung auf 100 Thle. Wasser 52,41 Thle. Na_2CO_3 (s. u.).

2. **Zweifach gewässertes Salz**, Na_2CO_3, $2 H_2O$. Von **Thomson** aufgefunden; vergl. bei dem vorigen.

3. **Dreifach gewässertes Salz**, Na_2CO_3, $3 H_2O$, findet sich nach **Schickendantz** als Efflorescenzen an trockenen Stellen der Betten der Cordilleren-Flüsse. Verliert beim Aufbewahren 1 Mol. Wasser.

4. **Fünffach gewässertes Salz**, Na_2CO_3, $5 H_2O$ (mit 45,89 Proc. H_2O) entsteht aus dem 10fach gewässerten Salze beim Verwittern an der Luft bei 12½°; auch beim Schmelzen desselben Salzes und Abgießen der Flüssigkeit krystallisirt es über 33° aus der letzteren.

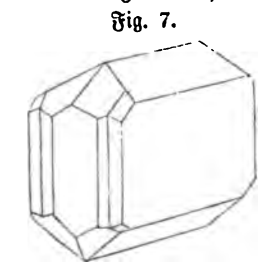
5. **Sechsfach gewässertes Salz**, von **Mitscherlich** aus der Lösung von Na_2S an der Luft erhalten.

6. **Siebenfach gewässertes Salz**, Na_2CO_3, $7 H_2O$ (Mol.-Gew. 232,1; enthält 26,75 Proc. Na_2O, 18,96 Proc. CO_2, 54,29 Proc. H_2O). Erhalten beim langsamen Erkalten des bis zum Schmelzen erhitzten 10fach gewässerten Salzes, oder aus einer in der Wärme gesättigten wässerigen Lösung, besonders schön bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumnitrat und Chlornatrium, immer jedoch nur bei beschränktem Luftzutritt, weil sonst das 10fach gewässerte Salz entsteht. Es krystallisirt nach **Loewel** in zwei verschiedenen Modificationen:

a) Beim längeren Kochen einer gesättigten wässerigen Lösung, Krystallisirenlassen bei 10 bis 15° bei beschränktem Luftzutritt und Ueberschichten der Flüssigkeit mit vorher erwärmtem Weingeist bilden sich klare durchsichtige Rhomboeder, welche an der Luft rasch milchweiß werden und sich erwärmen, indem sie durch Krystallisation der eingeschlossenen Mutterlauge zu 10fach gewässertem Salz erhärten. Diese Modification ist sehr wenig haltbar.

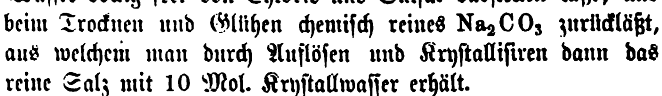
b) Das gewöhnliche Salz, welches auch von Thomson, Rammelsberg und Marignac erhalten worden ist, krystallisirt aus heißgesättigten Sodalösungen beim Abkühlen in verkorkten Flaschen, am besten zwischen 0 und 10°; zuweilen auch an freier Luft. Rechtwinkelige vierseitige Tafeln des rhombischen Systemes (Fig. 7), gebildet durch vorherrschend entwickelte $\infty \bar{P} \infty$, welche an den Seiten viele Modificationen zeigen. Spec. Gew. 1,51. Schmilzt in der Hitze nicht ganz vollständig. Verwittert an trockener Luft und läßt bei 30° oder neben Vitriolöl einfach gewässertes Salz.

Fig. 7.



7. Zehnfach gewässertes Salz, Na_2CO_3, $10 H_2O$, bildet die gewöhnliche Krystallsoda, wie sie an freier Luft beim Erkalten der concentrirten Lösungen anschießt und fabrikmäßig dargestellt wird. Mol.-Gew. 286,1; enthält 21,71 Proc. Na_2O, 15,37 Proc. CO_2, 62,92 Proc. H_2O. Wird aus den Krystallen des Handels im völlig reinen Zustande durch wiederholtes Umkrystallisiren erhalten, das erste Mal am besten mit Zusatz von $^1/_{1000}$ Kalk, welcher beim Niederfallen als Carbonat die Lauge klärt, was man fortsetzt, bis es völlig frei von Chlorid und Sulfat ist; am besten arbeitet man mit gestörter Krystallisation, weil das feinkörnig niederfallende Salz sich leichter von der Mutterlauge völlig befreien läßt. Nach Ralston soll es aus unreiner Soda durch Decken mit concentrirter reiner Sodalösung erhalten werden. Am zweckmäßigsten erhält man es für analytische Zwecke aus dem Natriumbicarbonat, welches wegen seiner verhältnißmäßig schweren Löslichkeit sich im Zustande von feinem Pulver leicht durch Auswaschen mit destillirtem Wasser völlig frei von Chlorid und Sulfat darstellen läßt, und beim Trocknen und Glühen chemisch reines Na_2CO_3 zurückläßt, aus welchem man durch Auflösen und Krystallisiren dann das reine Salz mit 10 Mol. Krystallwasser erhält.

Fig. 8.



Es bildet wasserhelle, durchsichtige Krystalle des monoklinischen Systemes, Fig. 8; die stumpfe Kante ist meist stark abgestumpft (l), so daß der Habitus der Krystalle tafelartig wird; seltener findet sich eine Abstumpfung der scharfen Kante h. Spaltbar am besten nach h, unvollkommener nach e.

Specifisches Gewicht nach verschiedenen Forschern: 1,423 bis 1,475. Schmilzt bei 34° in seinem Krystallwasser unter Ausscheidung von einfach gewässertem Salz zu einer Flüssigkeit, welche mehr als 10 Mol. Wasser enthält und bei 33,5° wieder gesteht. Verwittert schnell an der Luft, aber nicht mehr bei einer Temperatur von 6 bis 12°, wenn der Thaupunkt 2,8 bis 3,9° unter der Luft-Temperatur liegt: bei diesem Feuchtigkeitsgehalte zieht vielmehr wasserfreie Soda in sechs Wochen nahezu 10 Mol. Wasser an. Wenn die Krystallsoda bei 12,5° verwittert, so bleibt fünffach gewässertes, bei 38° einfach gewässertes Salz; letzteres auch im Vacuum neben Vitriolöl oder Kalk und Chlorcalcium. Beim Krystallisiren dieses Salzes aus seiner Lösung wird so viel Wärme frei, daß die Anfangstemperatur von 30° lange constant bleibt.

8. **Ein 15fachgewässertes Salz** mit 71,79 Proc. Wasser krystallisirt aus einer gesättigten Lösung bei — 20°.

Löslichkeit des Natriumcarbonats.

Das wasserfreie Natriumcarbonat löst sich in Wasser unter Freiwerden von Wärme, das zehnfach gewässerte unter Wärmeabsorption; beim Vermischen von 40 Thln. Sodakrystallen mit 100 Thln. Wasser sinkt die Temperatur um 0°, nie jedoch unter — 2°, weil dies der Gefrierpunkt der wässerigen Lösung ist. Das Maximum der Löslichkeit scheint für Lösungen, welche zehnfach gewässertes Natriumcarbonat auszuscheiden vermögen (also unter gewöhnlichen Umständen) beim Schmelzpunkte dieses Salzes (34°) zu liegen; darüber sinkt die Löslichkeit. Nach Loewel lösen 100 Thle. Wasser bei

0	10	15	20	25	30	38	104°	
6,97	12,06	16,20	21,71	28,50	37,24	51,67	45,47	Na_2SO_3,

entsprechend:

21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,63	$Na_2CO_3 + 10 H_2O$.

Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser an Na_2CO_3 bei:

0	5	10	15	20	30	32	46	32,5°
7,1	9,5	12,6	16,5	21,4	28,0	38,1	46,6	59 Thle.

zwischen

34 und 79	80	85	90	95	100°
46,2	45,9	45,7	45,6	45,4	45 Thle.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist nach Mulder 105°, nach Kremers 106°.

1. Gehalt der Lösungen von Natriumcarbonat nach Gerlach bei 15°.

Procentgehalt in 100 Gew.-Thln. der Lösung	Specif. Gew. der Lösung für Na_2CO_3	Specif. Gew. der Lösung für $Na_2CO_3 + 10 H_2O$	Procentgehalt in 100 Gew.-Thln. der Lösung	Specif. Gew. der Lösung für Na_2CO_3	Specif. Gew. der Lösung für $Na_2CO_3 + 10 H_2O$
1	1,01050	1,004	20	—	1,078
2	1,02101	1,008	21	—	1,082
3	1,03151	1,012	22	—	1,086
4	1,04201	1,016	23	—	1,090
5	1,05255	1,420	24	—	1,094
6	1,06309	1,023	25	—	1,099
7	1,07369	1,027	26	—	1,103
8	1,08430	1,031	27	—	1,106
9	1,09500	1,035	28	—	1,110
10	1,10571	1,039	29	—	1,114
11	1,11655	1,043	30	—	1,119
12	1,12740	1,047	31	—	1,123
13	1 13845	1,050	32	—	1,126
14	1,14950	1,054	33	—	1,130
15	—	1,058	34	—	1,135
16	—	1,062	35	—	1,139
17	—	1,066	36	—	1,143
18	—	1,070	37	—	1,147
19	—	1,084	38	—	1,150

2. Nach Schiff (Ann. Chem. Pharm. 108, 334) Temperatur 23°.

Specif. Gew.	Procente an krystallisirtem Salz	Procente an wasserfreiem Salz	Specif. Gew.	Procente an krystallisirtem Salz	Procente an wasserfreiem Salz
1,0038	1	0,370	1,1035	26	9,635
1,0076	2	0,747	1,1076	27	10,005
1,0114	3	1,112	1,1117	28	10,376
1,0153	4	1,482	1,1158	29	10,746
1,0192	5	1,853	1,1200	30	11,118
1,0231	6	2,223	1,1242	31	11,488
1,0270	7	2,594	1,1284	32	11,859
1,0309	8	2,965	1,1326	33	12,230
1,0348	9	3,335	1,1368	34	12,600
1,0388	10	3,706	1,1410	35	12,971
1,0428	11	4,076	1,1452	36	13,341
1,0468	12	4,447	1,1494	37	13,712
1,0508	13	4,817	1,1536	38	14,082
1,0548	14	5,188	1,1578	39	14,453
1,0588	15	5,558	1,1620	40	14,824
1,0628	16	5,929	1,1662	41	15,195
1,0668	17	6,299	1,1704	42	15,566
1,0708	18	6,670	1,1746	43	15,936
1,0748	19	7,041	1,1788	44	16,307
1,0789	20	7,412	1,1830	45	16,677
1,0830	21	7,782	1,1873	46	17,048
1,0871	22	8,153	1,1916	47	17,418
1,0912	23	8,523	1,1959	48	17,789
1,0953	24	8,894	1,2002	49	18,159
1,0994	25	9,264	1,2045	50	18,530

3. Volumina der 5-, 10- und 15-procentigen Lösungen von Na_2CO_3 zwischen 0° und ihren Siedepunkten (Gerlach, Specifisches Gewicht der Salzlösungen 1879, S. 108). Das Volum bei 0° = 10 000:

Temperaturgrad	5 Procent	10 Procent	15 Procent
0°	10 000	10 000	10 000
5	10 008	10 014	10 016
10	10 018,5	10 029	10 032,5
15	10 031	10 045	10 051
20	10 045	10 062	10 070
25	10 062	10 081,5	10 090
30	10 080	10 101	10 112
35	10 099	10 121	10 136
40	10 119	10 144	10 160

Temperaturgrad	5 Procent	10 Procent	15 Procent
45	10 141	10 168	10 185
50	10 165	10 192	10 210
55	10 191	10 220	10 236
60	10 220	10 246	10 263
65	10 249	10 275	10 290
70	10 278	10 304	10 318
75	10 308	10 334	10 348
80	10 339	10 364	10 379
85	10 370	10 395	10 409
90	10 402	10 426	10 439
95	10 433	10 455	10 468
100	20 464	10 488	10 499
Beim Sieden	10 468	10 494	10 510
Temperatur	(100,5°)	(101,1°)	(101,8°)

Ich gebe noch folgende von mir selbst (die zweite nach eigenen Beobachtungen) berechnete Tabellen über die specifischen Gewichte von Sodalösungen, A. bei 15°, B. bei 30°; die zweite ist bestimmt für so concentrirte Lösungen, daß dieselben bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestehen können. Eine Tabelle zur Reduction der gefundenen specifischen Gewichte auf anderen Temperaturen findet sich in meinem „Taschenbuch für die Sodaindustrie“ ꝛc. 2. Aufl., S. 178.

A. Specifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15°.

Specif. Gewicht	Baumé	Densimeter-Grade	Gew.-Proc.		1 cbm enthält Kilogramme	
			Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10aq.
1,007	1	0,7	0,67	1,807	6,8	18,2
1,014	2	1,4	1,33	3,587	13,5	36,4
1,022	3	2,2	2,09	5,637	21,4	57,6
1,029	4	2,9	2,76	7,444	28,4	76,6
1,036	5	3,6	3,43	9,251	35,5	95,8
1,045	6	4,5	4,29	11,570	44,8	120,9
1,052	7	5,2	4,94	13,323	52,0	140,2
1,060	8	6,0	5,71	15,400	60,5	163,2
1,067	9	6,7	6,37	17,180	68,0	183,3
1,075	10	7,5	7,12	19,203	76,5	206,4
1,083	11	8,3	7,88	21,252	85,3	230,2
1,091	12	9,1	8,62	23,248	94,0	253,6
1,100	13	10,0	9,43	25,432	103,7	279,8
1,108	14	10,8	10,19	27,482	112,9	304,5
1,116	15	11,6	10,95	29,532	122,2	329,6
1,125	16	12,5	11,81	31,851	132,9	358,3
1,134	17	13,4	12,43	33,600	140,0	381,0
1,142	18	14,2	13,16	35,493	150,3	405,3
1,152	19	15,2	14,24	38,405	164,1	442,4

B. Gehalt concentrirter Lösungen von kohlensaurem Natron bei 30°.

Specif. Gewicht bei 30°	Baumé-Grade	Densimeter-Grade	Gew.-Proc.		1 Liter enthält Gramm	
			Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10aq.
1,308	34	30,8	27,97	75,48	365,9	987,4
1,297	33	29,7	27,06	73,02	351,0	947,1
1,285	32	28,5	26,04	70,28	334,6	902,8
1,274	31	27,4	25,11	67,76	319,9	863,2
1,263	30	26,3	24,18	65,24	305,4	824,1
1,252	29	25,2	23,25	62,73	291,1	785,4
1,241	28	24,1	22,29	60,15	276,6	746,3
1,231	27	23,1	21,42	57,80	263,7	711,5
1,220	26	22	20,47	55,29	249,7	673,8
1,210	25	21	19,61	52,91	237,3	640,3
1,200	24	20	18,76	50,62	225,1	607,4
1,190	23	19	17,90	48,31	214,0	577,5
1,180	22	18	17,04	45,97	201,1	542,6
1,171	21	17,1	16,27	43,89	190,5	514,0
1,162	20	16,2	15,49	41,79	180,0	485,7
1,152	19	15,2	14,64	39,51	168,7	455,2
1,142	18	14,2	13,79	37,21	157,5	425,0

Die Löslichkeit von Natriumcarbonat (und Natriumbicarbonat) in Kochsalzlösungen ist von Reich untersucht worden (Monatshefte f. Chemie 1891, 12, 464; J. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 346). Aus seinen Beobachtungen leitet er folgende Tabelle für die Löslichkeit von Na_2CO_3 in Kochsalzlösungen ab:

NaCl Proc.	Na_2CO_3 Proc.	NaCl Proc.	Na_2CO_3 Proc.	NaCl Proc.	Na_2CO_3 Proc.
1	16,408	9	11,461	17	9,686
2	15,717	10	11,097	18	9,655
3	15,060	11	10,773	19	9,667
4	14,438	12	10,488	20	9,725
5	13,851	13	10,244	21	9,828
6	13,299	14	10,041	22	9,977
7	12,783	15	9,880		
8	11,864	16	9,772		

Mithin nimmt die Löslichkeit von Na_2CO_3 zuerst mit der Concentration der NaCl-Lösung ab und erreicht ihr Minimum bei 18 Proc. NaCl; mit steigender Concentration der NaCl-Lösung nimmt sie dann wieder ein wenig zu.

Andere Natriumcarbonate.

Vierdrittel-Carbonat, Trona, Urao, $Na_2CO_3, NaHCO_3, 2H_2O$, mit 41,15 Proc. Na_2O, 38,94 CO_2, 19,91 H_2O (oder 46,90 Na_2CO_3, 37,17 $NaHCO_3$, 15,93 H_2O). Als in Venezuela vorkommender Urao von Fazar (Ann. Chim. [2] **2**, 432) und Boussingault (ebend. **29**, 110) analysirt, von Mondésir (Compt. rend. 1887, **104**, 1505) künstlich dargestellt und namentlich von Chatard (s. u.) untersucht, der dieses durchaus einheitliche und deutlich charakterisirte Salz in den aus dem Owen's Lake dargestellten Producten auffand und nachgewiesen hat, daß es überall den Hauptbestandtheil der „natürlichen Soda" ausmacht. Es läßt sich durch freiwillige Verdampfung von Lösungen erhalten, die am besten 10,5 g $NaHCO_3$, 53 g Na_2CO_3 und 58,5 g $NaCl$ enthalten; selbst Lösungen im reinen Na_2CO_3, die der Luft längere Zeit ausgesetzt gewesen sind und dabei Kohlensäure aufgenommen haben, geben Krystalle von Urao.

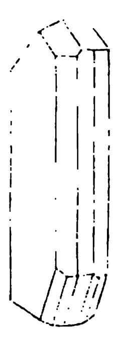
Das specifische Gewicht des Urao ist nach Chatard 2,1473 bei 21,7°. Es bildet glasglänzende, durchscheinende Säulen, deren Krystallform an dem natürlichen Salze von Zepharowicz (Zeitschr. f. Krystallogr. 1887, S. 135) und an dem künstlichen von Ayres (ebend. 1891, S. 654; aus dem Amer. Journ. of Science, Juli 1889, **38**, 65) untersucht worden ist. Nach Reinitzer (Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 573) hat Zepharowicz schon damals, also vor Chatard, auf die richtige Zusammensetzung des Urao hingewiesen.

Natriumsesquicarbonat, anderthalbfach kohlensaures Natron, $2Na_2O, 3CO_2, H_2O$ oder $Na_2CO_3, 2NaHCO_3$ oder $Na_4H_2C_3O_9$. Nach Klaproth u. A. sollte die „Trona" (s. u.) aus solchem Sesquicarbonat mit 3 Mol. H_2O bestehen, das dann 37,85 Proc. Na_2O, 40,22 CO und 21,93 H_2O enthalten müßte, aber Chatard (s. u. bei „Natürlicher Soda") hat nachgewiesen, daß keine der zahlreichen in der Literatur zerstreuten Analysen auf diese Formel paßt; daß sie vielmehr als Gemenge von „Urao" mit sehr verschieden großen Mengen der anderen Carbonate zu deuten sind (vergl. auch Zepharowicz und Reinitzer's frühere Arbeit, wie oben erwähnt). Auch das Sesquicarbonat, das R. Hermann (Journ. f. prakt. Chem. **26**, 216) und F. L. Winckler (Buchner's Rep. f. Pharm. **48**, 215) auf künstlichem Wege erhalten haben wollen, existirt nicht; man hat es immer mit Gemengen zu thun. Ebenso ist das technische „Sesquicarbonat" von Watts und Richards (Engl. Pat. 13001, 1886) schon seiner Formel nach kein solches, sondern Urao. Auch das aus den Mutterlaugen von der Bereitung von Krystallsoda aus Ammoniakerde zu erhaltende Salz hat nach Clemens Winkler (Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 446) die Zusammensetzung des Urao.

Natriumbicarbonat (Zweifach-kohlensaures Natron): $NaHCO_3 = CO{<}^{OH}_{ONa}$. Mol.-Gew. 168,1; enthält 36,96 Proc. Na_2O, 52,36 CO_2, 10,70 H_2O. Stets erhalten durch Einwirkung von Kohlensäure auf das gewöhnliche Natriumcarbonat.

Das Salz tritt in monoklinischen Tafeln (Fig. 9), gewöhnlich zu Krusten vereinigt, auf. Es hat etwas alkalischen Geschmack; verändert, wenn völlig frei von Na_2CO_3, Curcuma nicht, bläut aber geröthetes Lackmuspapier. Gegenüber Phenolphtaleïn ist es genau neutral. Specif. Gew. 2,163 bis 2,2208. Verliert beim Glühen Wasser und die Hälfte seiner Kohlensäure, zusammen 36,86 Proc., indem es in Na_2CO_3 übergeht. Die Krystalle bleiben an trockener Luft unverändert; an feuchter werden sie allmälig undurchsichtig, trübe und alkalisch; das gepulverte Salz findet sich nach einjährigem Aufbewahren an der Luft in sog. anderthalbfach-kohlensaures (Urao, s. vor. S.) verwandelt. Mit etwas Wasser übergossen verliert das Salz an der Luft noch unter 0°, aber um so schneller, je höher die Temperatur ist, Kohlensäure, bis es in einfach-kohlensaures verwandelt ist und sich als solches gelöst hat. Die Lösung in 14 Thln. Wasser hält sich zwar an der Luft unverändert; im Vacuum entwickelt sie jedoch fortwährend CO_2, und verliert 13,94 Proc., also etwa 1/4 sämmtlicher Kohlensäure. Bei anhaltendem Kochen entweichen von den 52,3 Proc. CO_2 nach Rose 20,46; schließlich würde einfach kohlensaures Salz bleiben. Schon beim Erhitzen auf 70° entsteht schließlich vier-drittel-kohlensaures Salz. 100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale (Ann. Chim. Phys. [3] 8, 468) bei

Fig. 9.



0	10	20	30	40	50	60	70°	
7,92	8,88	9,84	10,80	11,76	12,72	13,68	14,66	Thle.

nach Dibbits (Journ. f. prakt. Chem. [2] 10, 417; im Auszuge Dingl. Journ. 216, 163) seien aber die sämmtlichen Löslichkeitsbestimmungen von Poggiale, wie auch Mulder hervorgehoben hat, durchaus ungenau und unzuverlässig, was schon daraus hervorgeht, daß Poggiale die Löslichkeit des Natriumbicarbonates bis 70° bestimmt hat, bei welcher Temperatur es nicht mehr bestehen kann. Bei 15° ist die Spannung des Kohlensäuregases in gesättigten Lösungen des Salzes schon 120 mm. Aus seinen genauen, mit besonderer Vorsicht gegen Verlust von Kohlensäure unternommenen Bestimmungen hat Dibbits folgende Tabelle berechnet:

100 Thle. Wasser lösen:

bei	Theile $NaHCO_3$	bei	Theile $NaHCO_3$	bei	Theile $NaHCO_3$
0°	6,90	9°	8,00	18°	9,30
1	7,00	10	8,15	19	9,40
2	7,10	11	8,25	20	9,60
3	7,20	12	8,40	21	9,75
4	7,35	13	8,55	22	9,90
5	7,45	14	8,70	23	10,05
6	7,60	15	8,85	24	10,20
7	7,70	16	9,00	25	10,35
8	7,85	17	9,15	26	10,50

bei	Theile $NaHCO_3$	bei	Theile $NaHCO_3$	bei	Theile $NaHCO_3$
27°	10,65	39°	12,50	50°	14,45
28	10,80	40	12,70	51	14,65
29	10,95	41	12,90	52	14,85
30	11,10	42	13,05	53	15,00
31	11,25	43	13,20	54	15,20
32	11,40	44	13,40	55	15,40
33	11,55	45	13,55	56	15,60
34	11,70	46	13,75	57	15,80
35	11,90	47	13,90	58	16,00
36	12,05	48	14,10	59	16,20
37	12,20	49	14,30	60	16,40
38	12,35				

In Kochsalzlösungen ist Natriumbicarbonat viel weniger löslich als in Wasser, um so weniger, je höher die Concentration der NaCl-Lösung steigt (dies ist von großer Wichtigkeit für die Ammoniaksodafabrikation!). Nach Reich (s. o. S. 46) erhält man folgende Ergebnisse, wenn man eine gesättigte Lösung von Na_2CO_3 in NaCl-Lösung durch einen Strom Kohlensäure bei 15° in $NaHCO_3$ verwandelt:

Proc. NaCl in der ursprünglichen Lösung	Proc. Na_2CO_3 in der ursprünglichen Lösung	$NaHCO_3$ in Lösung nach Behandlung m. CO_2	$NaHCO_3$ ausgefällt	Proc. Na_2CO_3 ausgefällt als $NaHCO_3$
10,642	10,884	2,998	14,252	82,62
15,804	9,782	1,869	13,634	87,95
15,932	9,768	1,847	13,635	88,07
21,618	9,915	1,061	14,653	93,25
23,71	10,34	0,886	15,504	94,6

Natürliches Vorkommen der Soda und der anderen Natriumcarbonate.

Natriumcarbonate finden sich in der Natur weit verbreitet, natürlich stets wasserhaltig und mit anderen Salzen verunreinigt, als Bestandtheile vieler Mineralien und aufgelöst in vielen natürlichen Wässern, namentlich manchen Mineralwässern (Aachen, Karlsbad, Vichy; die Karlsbader Thermen sollen jährlich 6985 Tonnen Na_2CO_3 und 10 285 Tonnen Na_2SO_4 fördern); ferner in den Natronseen von Ungarn, Egypten, Centralafrika, in den Steppen zwischen dem Schwarzen und Kaspischen Meere, in Nordamerika östlich und westlich von den Rocky Mountains, in Mexiko, Südamerika ꝛc. Ferner auch als Aus-

witterungen (Natron, Trona, Urao) an vielen Orten, namentlich als Krusten in der Nähe solcher Natronseen. Die mit den Sodasalzen beladenen Wässer sammeln sich unter günstigen Umständen zu Teichen und Seen, welche manchmal im Sommer ganz austrocknen und das Salz als Krusten am Boden zurücklassen, meist krystallinisch, mehr oder weniger gefärbt, oft durchscheinend oder durchsichtig. In anderen Fällen kommt es zu einer Bildung von Auswitterungen, indem die Bodenfeuchtigkeit sich im Sommer durch Verdunstung an der Sonne concentrirt, mehr Feuchtigkeit durch Capillarität nachgesaugt wird, und so zuletzt mehr oder weniger starke Ausblühungen von Salzen entstehen, welche oft stark sodahaltig sind.

Ueber die Entstehung der natürlichen Soda lassen sich folgende allgemeine Bemerkungen machen (z. Th. nach Chatard, s. u.). Sie kommt in weit von einander entfernten Oertlichkeiten vor, die nur ein Gemeinsames zu haben scheinen, nämlich ein sehr trockenes Klima. An den meisten Orten findet sich vulcanisches Gestein aus späteren Perioden, aber dies fehlt in Ungarn und Egypten. Die Trockenheit des Klimas bewirkt, daß die dort entstehende natürliche Soda nicht, wie fast überall, durch die Wasserläufe dem Ocean zugeführt wird, sondern an Ort und Stelle, den tiefsten Stellen, Seen u. dergl. verbleibt, indem das Wasser der Zuflüsse vollständig verdampft und Abflüsse gar nicht vorhanden sind. Ein so entstehendes Seebecken wird zunächst nur eine concentrirte Lösung der in den Zuflüssen ankommenden Salze vorstellen, in der aber während der Concentration und theilweise gerade durch dieselbe Veränderungen vor sich gehen können. Natriumcarbonat findet sich in vielen Quellwässern, von denen ja manche als alkalische Mineralwässer weltberühmt sind; es gelangt in die Quellen durch die Zersetzung von alkalihaltigem Gestein unter dem vereinigten Einflusse von Luft (mit Kohlensäure) und Wasser, oft auch von Wärme und Druck. Die wässerige Kohlensäure zersetzt allmälig die Silicate und entzieht ihnen die Alkalien und alkalischen Erden als Carbonate. Auf ihrem Wege nach der Erdoberfläche können dann Sulfate und Chloride dazu kommen. Daß in den natürlichen Wässern die Natronsalze meist bedeutend vor den Kalisalzen vorwiegen, kommt theils daher, daß die Natrongesteine meist leichter zersetzlich sind als die Kaligesteine, theils daher, daß die Kalisalze bei der Filtration durch den Erdboden im Gegensatze zu den Natronsalzen großentheils zurückgehalten werden. Auch durch die Wirkung von Chlornatrium auf Calcium- oder Magnesiumcarbonat kann unter besonderen Umständen Natriumcarbonat entstehen, theils direct (unter Mitwirkung von Kohlensäure, s. u.), theils indirect, vielleicht unter Mitwirkung von aus verwitterndem Pyrit und Kochsalz entstandenem Sulfat, das durch organische Substanz zu Sulfid reducirt wird, welches letztere dann in Carbonat übergeht. Abich schreibt die Bildung der Soda in Armenien der Einwirkung der Pflanzenwelt auf das Chlornatrium des Bodens zu, indem durch Verwesung der Pflanzen Soda in den Boden übergeht.

Der Chatard-Abich'schen Hypothese durchaus ähnlich ist die von A. H. Hooker aufgestellte, von Sickenberger in Chem. Ztg. 1892, S. 1691 mitgetheilte Erklärung der Bildungsweise der egyptischen Trona (Atrun, Natrun). Die die Natronseen von Wady Atrun speisenden Quellen enthalten kein Natrium-

carbonat, sondern Sulfat und Chlorid; sie sind mit Algenvegetationen angefüllt. Schon 1 m vor ihrem Austritte beginnen sie Schwefelwasserstoff zu entwickeln, welcher Geruch erst intensiver wird, sich weiterhin aber wieder verliert. Die Algen nehmen dabei eine rothe, dann braune Farbe an, der Schlamm wird erst braun, dann schwarz. Thiere konnten im Wasser der Seen nicht gefunden werden. (Die rothe Farbe rührt hier also nicht von der unten zu erwähnenden Artemia her.) Jetzt zeigt sich auch das Wasser von alkalischer Beschaffenheit, die immer stärker wird, während der (von Schwefeleisen) schwarze oder (von Algen) rothe Schlamm massenhaft Kohlensäureblasen abgibt, die wesentlich durch einen massenhaft vorkommenden Mikrococcus gebildet zu werden scheinen. Zuerst würde also durch das Nilwasser beim Durchgange durch Schichten von Calciumcarbonat, Gyps und Steinsalz schwefelsaures Natron gebildet, das durch die Algen zu Schwefelnatrium reducirt wird, worauf dieses durch die bei der Vegetation des Mikrococcus entstehende Kohlensäure in Natriumcarbonat übergeht.

Das Carbonat kann nun später theilweise bei der Filtration der Wässer durch Gyps in Sulfat, durch Chlorcalcium in Chlorid übergehen. Daher kommt wohl wenigstens theilweise der so wechselnde Gehalt der Salzseen an diesen drei Hauptsalzen. Daß aus dem Sulfat durch organische Substanz erst Sulfid und dann wieder Carbonat entstehen kann, ist schon erwähnt; dies kann namentlich bei längerem Verweilen in Seebecken geschehen.

Die rothe Färbung, welche viele Salzseen alkalischen Charakters zeigen und die sich oft auch noch in den dort abgelagerten Salzen vorfindet, rührt nach Payen (Ann. Chim. [2] **65**, 156) von der Gegenwart kleiner Krebse, Artemia salina Leach. (Cancer salinus Linné) her, die bei der Concentration auf 20° B. massenhaft auftreten und graue oder grünliche Farbe zeigen, bei weiterer Concentration auf 25° B. aber absterben und einen rothen Schaum an der Oberfläche bilden. Auch in den westamerikanischen Seen findet sich nach Chatard die Artemia massenhaft vor.

Auch aus in den Pflanzen vorkommenden organischen Natronsalzen mag unter gewissen Umständen natürliche Soda direct entstehen, freilich wohl nur selten, da ja in den Pflanzen die organischen Kalisalze weitaus vorwiegen.

Nach Cloëz (Compt. rend., 10. Juni 1878) wäre ein Hauptagens für die Bildung natürlicher Trona etc. das Magnesiumbicarbonat, dessen Lösung sich bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Kochsalzlösung in Natriumbicarbonat (oder Sesquicarbonat) und Chlormagnesium umsetzt. Er stützt sich jedoch nur auf Laboratoriumsexperimente und erklärt nicht, was aus dem Chlormagnesium wird.

Auch die von Hilgard (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 3624) aufgestellte Hypothese ist sehr bemerkenswerth. Nach ihm setzt sich (wie übrigens längst bekannt, vergl. dieses Werk 1. Aufl., 2. Bd., S. 291) in sehr verdünnten Lösungen Natriumsulfat mit Calciumcarbonat und überschüssiger Kohlensäure in Calciumsulfat und Natriumsesquicarbonat (d. h. Urao) um. Wenn man die Lösung bei höherer Temperatur concentriren will, so geht allerdings die Reaction wieder im umgekehrten Sinne, aber bei langsamer Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur sei dies nicht der Fall, und dies vermöge die Bildung der

natürlichen Soda zu erklären. (Nach meinen Versuchen bleibt unter solchen Umständen auch bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Natriumcarbonat bestehen.)

Auch Chlornatrium kann sich mit Calciumbicarbonat zu Chlorcalcium und Natriumbicarbonat umsetzen. Nach einem Privatbriefe von Prof. Wartha in Budapest hat dieser schon vor längerer Zeit in der ungarischen geologischen Gesellschaft den Ursprung des Széksó (s. u.) auf diesem Wege erklärt.

Wir besprechen nun die wichtigeren Vorkommen von „natürlicher Soda“, worunter man äußerst wechselnde Gemenge von Natriumcarbonat, mit mehr oder weniger höheren Carbonaten („Urao“), Sulfat, Chlorid, zuweilen auch Borat, Silicat u. s. w., nebst erdigen Substanzen versteht. Während bis vor Kurzem alle solche Vorkommen eine höchst unbedeutende technische Rolle spielten, und z. B. die ungarische natürliche Soda (s. u.) gar nicht mehr in den Handel kam, ist diese Sache neuerdings durch die genauere Erforschung der nordamerikanischen Vorkommen sehr in den Vordergrund getreten, vor allem durch die Untersuchungen der amerikanischen Staatsgeologen, von denen hier Chatard in erster Linie steht. Seine Schrift (Bulletin No. 60, U. S. Geological Survey 1887 bis 1888) ist im Folgenden namentlich für die Vorkommen in den Vereinigten Staaten ausgiebig benutzt (vergl. auch meinen Aufsatz in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 3).

Eine als Mauersalpeter vorkommende Soda fand Olszewsky zusammengesetzt aus 20,29 Na_2O, 13,72 CO_2, 60,61 H_2O, 5,05 Unlösliches, also fast reine zehnfach gewässerte Krystallsoda; ebenso Ritthausen (Journ. f. prakt. Chem. **102**, 375).

Das Vorkommen der natürlichen Soda in Ungarn ist in Wagner's Jahresbericht f. 1882, S. 223 beschrieben. Sie war schon zur Zeit der Römerherrschaft als Auswitterungsproduct des Bodens bekannt. Dort ist sie ein Verwitterungsproduct des natronhaltigen Sandes, unter der Einwirkung von Kalk, Wasser und Luft, gelöst in der beim Zurücktreten der Teiche gebliebenen Bodenfeuchtigkeit; bei weiterer Verdunstung treten dann, wie oben beschrieben, Auswitterungen als Krusten von roher Soda (Széksó) am Boden auf. Nur sehr wenige Teiche selbst jedoch enthalten das Natron in nennenswerther Menge, sie können also eigentlich nicht als Natronseen bezeichnet werden; man findet sogar die Soda an Orten, welche von den Teichen entfernt, oder über deren Niveau liegen. Am reichlichsten findet sich der Széksó in dem Landstriche zwischen Donau und Theiß, der Debrecziner Haide, von Kecskemét südwärts bis Szegedin; auch nordwärts und südwärts davon findet sich noch der Széksó (auch „Zickerde“ genannt), wird aber nur im rohen Zustande (mit 6 bis 15 Proc. Na_2CO_3) von den Seifensiedern verarbeitet, während in dem ersteren Districte 70 bis 75 proc. Soda dargestellt wird. Das Rohsalz wird ausgelaugt, in eisernen Kesseln mit Holz- oder Strohfeuer eingedampft, in Pfannen geschmolzen und in Formen gegossen, es kommt in steinharten Stücken von bläulich-weißer Farbe, oder auch nur eingetrocknet und gepulvert in den Handel. Noch 1852 wurden in fünf Raffinirwerken 280 Tonnen Soda von 70 bis 75 Proc. erzeugt, 1858 nur 150 Tonnen, weil die gesteigerten Löhne, das theure Brennmaterial und die Unsicherheit des Ertrages der Kehrplätze die Concurrenz mit der künstlichen Soda zu schwer machten. Auch die Einsammlung des rohen Széksó in ganz Ungarn war von

840 Tonnen im Jahre 1852 auf 400 Tonnen im Jahre 1858 gesunken; 1868 gar auf 175 Tonnen.

J. Moser (Liebig's Jahresber. 1859, S. 812) fand in 100 Thln. Széksó vom Neusiedlersee:

Natron	8,03
Kali	3,12
Kalk	2,72
Magnesia	Spur
Thonerde und Eisenoxyd	2,33
Schwefelsäure SO_3	3,48
Kieselsäure	1,04
Wasser	15,50
Unlöslicher Rückstand (in NO_3H)	54,99
Kohlensäure und Verlust	8,79

Schapringer (Dingl. Journ. **189**, 495) fand in zwei Sorten von ungarischer Soda von Kalocsa:

	a	b
Natriumcarbonat	28,87	40,25
Chlornatrium	31,00	53,93
Natriumsulfat	0,13	0,45
Calciumcarbonat	0,39	1,54
Thon und Sand	0,41	1,45
Wasser	39,04	2,09
Verlust	0,16	0,29

a) „Rohe Soda" war ein unvollkommen raffinirtes, nur wenig abgetrocknetes Product in nußgroßen, leicht zerreiblichen Stücken von gelblichweißer Farbe; Preis 5¼ Gulden loco Pest; b) „calcinirte und gemahlene Soda", weißes Pulver, besser raffinirt; Preis 6 bis 6½ Gulden. Künstliche 90 proc. Soda kostete damals (1868) eben dort nur 10½ Gulden, war also im Verhältniß sehr viel billiger. Da man nun an eine entsprechende Preisreduction der natürlichen Soda nicht denken kann, so beruht deren Production auf bloßer Unkenntniß der kleinen Consumenten von dem wirklichen Werthe derselben.

Nach Bolland enthielt ungarische Soda von Debreczin:

Na_2CO_3	89,9 Proc.	Na_2SiO_3	1,6 Proc.
$NaCl$	4,3 „	$MgCO_3, CaCO_3$, Fe_2O_3, SiO_2, K_2SO_4	1,0 „
Na_2SO_4	1,6 „		
Na_2HPO_4	1,5 „		

Dies ist aber jedenfalls ein ungewöhnlich gutes, durchaus nicht für den Durchschnitt maßgebendes Muster gewesen.

Das älteste bekannte Vorkommen von natürlicher Soda ist das in Unteregypten (d'Arcet, Compt. rend., Sept. 1845 Dingl. Journ. **98**, 159; Landerer, Wagn. Jahresb. 1856, S. 68). Dort finden sich in der Wüste, in der Nähe von Memphis und Hermopolis, in einem Thale, etwa fünf geographische Meilen westlich vom Nil entfernt, neun seichte Seen, vom Umfange eines

Teiches bis zu fünf Meilen Länge auf $1^1/_2$ Meilen Breite; der größte, Nehelé, hat 6 m Tiefe. Diese werden durch eine Anzahl kleiner Salzquellen gespeist, welche nur 1 bis $1^1/_2{}^0$ B. zeigen, während die Flüssigkeit der Seen selbst 28 bis 30^0 B. hat, in Folge der Verdunstung durch die Sonne. Sie sind zum Theil roth gefärbt, und enthalten Chlornatrium, zuweilen Bittersalz, nur einige davon auch Natriumcarbonat. Im Sommer trocknen die kleineren Seen vollständig, die größeren am Rande aus, und hinterlassen Krusten von Salz, gemischt mit thonigem Schlamm (sottanée). In gewissen Seen sollen sich allmälig am Boden Ablagerungen gebildet haben, deren oberer Theil, bei einer Mächtigkeit von 4,8 m, wesentlich aus Chlornatrium besteht, während der untere, bei 5,1 m Dicke, Soda enthält. Die oben erwähnten, 40 bis 50 cm dicken Krusten werden mit Stangen und Schaufeln abgestoßen, am Rande der Seen zum Trocknen ausgebreitet und in Körben auf Kameelen an den Nil gebracht, von wo das Salz weiter verschifft wird. Es heißt im Orient und in Griechenland „latroni"; die Egypter brauchen es als Zusatz zu ihrem sehr harten Trinkwasser, wodurch die Kalk- und Magnesiasalze zersetzt werden, worauf man es filtrirt; namentlich wird es aber in Kreta zur Seifenbereitung verwendet. Es enthält neben Soda noch Glaubersalz, Kochsalz, Sand und Wasser. Aus Alexandria werden jährlich etwa 2500 Tonnen davon exportirt, durchschnittlich zu 6 Frcs. 90 Cent. pro 50 kg.

Aus neueren Mittheilungen von Sickenberger (Chem. Ztg. 1892, S. 1645) geht hervor, daß in dem Natronthal (Wady Atrun) 16 Seen von 2 bis 10 qkm Flächeninhalt vorhanden sind, von denen jedoch einer nur Kochsalz enthält und nur ein anderer, nach seiner rothen Farbe el hamrah genannt, in Betrieb auf Natron steht. Er hat 5 km Länge und 1 km Breite, bei sehr wechselndem Wasserstande (kleiner zur Zeit des Hochwassers in dem 60 km entfernten Nil, größer bei Niederwasser, in Folge der langen zur Infiltration nöthigen Zeit). Dieser See allein kann genügend gutes Natron, d. h. von 60 Proc. Na_2CO_3 aufwärts, liefern, um die von der Regierung verlangte contractmäßige Menge von 400 000 Oka = 494 144 kg jährlich mehrfach zu decken. Auch andere sechs untersuchte Seen geben ebenso gutes Natron.

Die dort gewonnene Soda führt den Namen Trona, Natron oder Atrun. Sie besteht, wie Chatard mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen hat, aus Gemengen von Vier-Drittel Natriumcarbonat („Urao", vergl. S. 47) mit anderen Salzen, und die hier folgenden älteren Analysen müssen hiernach eigentlich abgeändert werden.

Zusammensetzung von egyptischer Trona.

	nach Laugier	nach Klaproth	nach Popp[1] a.	b.	c.
Kohlensäure und Natron	22,4	32,6	64,3	32,20	26,15
Natriumsulfat	18,3	20,8	7,5	24,00	66,65
Chlornatrium	38,6	15	8,4	33,30	2,63
Wasser	14	31,6	22,5	8,87	4,05
Unlösliches	6	—	2,95	1,35	0,40

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 348.

Egyptische Trona nach Remy[1]):

Einfach kohlensaures Natron	18,43	Magnesiumcarbonat	Spur
1½ fach " "	47,29	Borsäure	Spur
Natriumsulfat	2,15	Organische Substanz	Spur
Chlornatrium	8,16	Unlöslicher Rückstand	4,11
Calciumsulfat	0,20	Wasser	19,67

In der Oase Fezzan in der Sahara finden sich Natronseen, deren größter 800 m lang und 180 m breit ist und Inseln von fester Trona enthält.

Trona aus Fezzan	nach Joffre[2])	nach Klaproth
Natron	39,41	37,0
Kohlensäure	39,58	38,0
Wasser und Verlust	19,52	22,5
Sand	0,53	—
Eisenoxyd	0,01	—
Calciumcarbonat	0,05	—
Chlornatrium	0,46	—
Natriumsulfat	0,44	2,5

Ganz analog ist das Vorkommen in der Araxes-Ebene in Armenien, im vulkanischen Gebiet des Ararat, wo sich in Verbindung mit den benachbarten Steinsalzlagern Salzseen finden, welche von Abich[3]) untersucht worden sind. Es finden sich daselbst Krusten theils auf dem Boden, theils auf dem Wasser wie Eisschollen umhertreibend. Nach Abich enthalten sie:

	See von Tasch-Burun	Krusten aus demselben	See mit röthlichem Wasser	Krusten aus demselben	Schollen von der Oberfläche	Weingelbe Lachen ohne Krusten
Na_2CO_3	0,69	22,91	3,70	16,09	18,42	23,91
Na_2SO_4	0,99	16,05	5,57	80,56	77,54	5,39
NaCl	4,97	51,49	21,36	1,62	1,92	5,38
Mn_2O_3, MgO	—	Spur	—	Spur	Spur	—
Wasser	93,36	9,88	69,37	0,55	1,18	65,29
	100,01	100,33	100,00	98,82	98,86	99,97

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 57, 321.
[2]) Bull. Soc. Chim, 12; Wagn. Jahresber. 1869, S. 182.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 38, 4.

Das Wasser des Sees Wan enthält nach Chancourtois:

Na_2CO_3 . . .	0,861	$MgCO_3$ . . .	0,055
$NaCl$	0,938	SiO_2	0,018
Na_2SO_4 . . .	0,333	Fe_2O_3 . . .	Spur
K_2SO_4 . . .	0,055	H_2O	97,740

Auch in Persien, Tibet, der Tartarei, Mongolei, in China befinden sich Natronseen.

Im Schlamme des Loonar-Sees in Indien (Nizzamgebiet) bildet sich durch Trocknen im Sommer ein festes weißes, zum Waschen und Seifesieben gebrauchtes Salz, welches 67 Proc. Soda, 2 Proc. Kochsalz und 31 Proc. Wasser enthalten soll. Die Soda soll angeblich $1^1/_2$ fach kohlensaures Natron sein, während Wallace (Chem. News 27, 205) in dem löslichen Theile nahezu gleiche Mengen von einfach und anderthalbkohlensaurem Natrium fand.

Seine Analysen solcher salzigen Absätze ergaben folgende Zahlen:

	Dulla Khar	Nummuk Dulla	Papree	Bhooskee
Löslicher Theil				
Na_2CO_3 [1])	65,26	7,24	35,61	24,64
Ueberschüssige CO_2 [1]) . . .	7,35	0,54	3,75	2,25
K_2CO_3	0,27	—	0,13	—
$NaCl$	0,60	86,66	39,21	20,17
$MgCl_2$	0,67	Spur	Spur	Spur
$CaSO_4$	Spur	Spur	Spur	Spur
Al_2O_3 und $Ca_3(PO_4)_2$ . .	0,50	0,60	0,50	0,30
Unlöslicher Theil				
$CaCO_3$, $MgCO_3$, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 . .	1,80	1,13	3,95	{15,71 14,45
Organische Substanz (meist unlöslich)	0,35	0,23	0,80	2,35
Krystallwasser	23,20	3,60	16,05	20,13
	100,00	100,00	100,00	100,00
[1]) Entsprechend Na_2CO_3 .	29,85	5,64	17,54	13,80
+ $Na_4C_3O_8$	42,76	2,14	21,82	13,09

Weitere Mittheilungen über Sodalager in Indien finden sich in einem amtlichen englischen Berichte (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 874). In allen Bezirken Indiens finden sich Salzauswitterungen am Boden, bekannt als „Dhobies-Erde“, und seit alter Zeit zum Waschen, Färben, zur Fabrikation von Glas und Seife u. dergl. benutzt. In den nord-indischen Bazars wird ein solches Salz als „Sajji-Mati“ verkauft, das oft mehr aus Sulfat und Chlorid als Carbonat besteht. In Süd-Indien, im District von Salem, findet sich ein Gemenge von

Natriumcarbonat mit Sand, etwas organischer Substanz und Kochsalz; nach Analysen von Hooper wechselte der Gehalt von sieben verschiedenen Mustern zwischen 18,11 und 57,19 Proc. Na_2CO_3, und ließe sich in Salem daraus Krystallsoda bereiten, die im Preise mit der aus England eingeführten concurriren könnte.

Nach Pfeiffer enthielt eine ostindische Soda (graubraun, eine braune Lösung gebend):

Sand und Kieselsäure	34,65	Proc.
Eisenoxyd	1,08	"
Thonerde	0,26	"
Kalk	0,16	"
Magnesia	0,30	"
Natron Na_2O	22,59	"
Kali K_2O	2,65	"
Kohlensäure	16,00	"
Schwefelsäure SO_3	4,01	"
Chlor	0,79	"
Wasser	17,59	"
	100,08	Proc.

Wagner fand den alkalimetrischen Werth einer ostindischen Soda = 18,3 Proc. Na_2CO_3.

In Arabien findet sich an der Ostküste des rothen Meeres bei Aden ein Lager einer fett anzufühlenden, amorphen Masse von seifenartigem Geruch, mit krystallinischem Kern, welche von den Arabern „Dukduka, Hurka oder Kara" genannt und zur Verstärkung des Schnupftabacks, seltener zum Waschen gebraucht wird, sie kostet dort 2 Mk. (50 kg); Haines fand darin 51,05 Na_2CO_3, 24,94 Kochsalz mit Spuren von Na_2SO_4 und $MgCl_2$, 19,66 Wasser und organische Substanz, 4,35 Sand. Er vermuthet, daß das Natriumcarbonat durch Umsetzung von Calciumcarbonat und Kochsalz aus Seewasser entstanden sei (Wagn. Jahresber. für 1864, S. 169).

Ausführlich unterrichtet sind wir über das Vorkommen in Venezuela (Fazar, Ann. Chim. [2] 2, 432; Boussingault, das. [2] 29, 110), von dem der Name „Urao" ursprünglich herstammt; vergl. über dessen Zusammensetzung oben S. 47). Es ist ein kleiner See im Thale La Lagunilla, 48 engl. Meilen von Merida, in der Provinz Maracaibo, der in der Regenzeit 210 m lang, 106 m breit und 3 m tief ist, aber auch im Sommer nie ganz austrocknet. Das Wasser ist grünlichgelb, von seifigem Anfühlen, alkalischem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Im Sommer krystallisirt am Boden ein Salz, das die Indianer alle zwei Jahre durch eine eigenthümliche, von Boussingault beschriebene Tauchmethode unter der darüber befindlichen Kruste von Gay-Lussit hervorholen. Die Ausbeute an Urao beträgt 45 bis 70 Tonnen; es wird zur Herstellung eines Tabaksextractes, Mo genannt, benutzt. Boussingault fand im Urao 41,2 CO_2, 39,0 Na_2O, 18,8 H_2O, 1,0 Unlösliches. Neben dem Urao fand Boussingault auch das von ihm Gay-Lussit genannte Mineral, $CaCO_3$,

Na_2CO_3, $5\,H_2O$, vor, welches später durch das Vorkommen ähnlich zusammengesetzter unlöslicher Verbindungen in der Production der Sodaindustrie interessant geworden ist.

Nach A. Keller (Chem. Ztg. 1890, S. 921) kommen im Thale von Mexiko Seen vor, die öfters Ueberschwemmungen verursachen und dabei eine „tequesquite" genannte Kruste zurücklassen, bestehend aus Natriumcarbonat mit Kochsalz, ein wenig Salpeter, Gyps, Sand und Erde. Die nördlich des Texcocosees auftretenden Krusten sind reicher an Kochsalz, die nördlichen reicher an Soda. Die „Compania de Real del Monte y Pachuca" in Texcoco verarbeitet die salzreichere Waare in folgender Art. Sie wird in Wasser aufgelöst, die geklärte Lösung an der Sonne verdunstet und dadurch viel Kochsalz erhalten, das rosa gefärbt ist (siehe am Schlusse dieses über die Ursache der Färbung); die Mutterlauge läßt man in ein überdachtes Becken abfließen, wo sie sich abkühlen kann und dann Soda abscheidet („sosa bruta"). Die neue Mutterlauge giebt an der Sonne verdunstet wieder Kochsalz, im Schatten wieder Soda u. s. f. Aus der „sosa bruta" bekommt man durch einmaliges Umkrystallisiren mit etwas Chlorkalkzusatz reine Krystallsoda. Ein carga tequesquite (etwa 150 kg) liefert im Durchschnitt drei arroba (à 12½ kg) Salz und zwei arroba Soda. Der südlich von Texcoco gefundene sodareichere tequesquite scheint von den Bewohnern ohne Reinigung direct für ihre Zwecke verwendet zu werden. (Einer irgend größeren Entwickelung ist dieses Vorkommen wohl kaum fähig).

Ueber die Vorkommen in Nordamerika richten wir uns größtentheils nach Chatard's Mittheilungen (Bulletin No. 60, United States Geological Survey, 1888), die alles Frühere als veraltet erscheinen lassen. Natürlich hatten schon frühere amtliche Expeditionen zur Erforschung und Aufnahme des Great-Basin die Sodalager und Sodaseen besucht, und auch Privatleute hatten sie nicht übersehen; aber das Fehlen von Transportgelegenheiten hatte bisher die Verwerthung dieser Vorkommen durchaus zurückgehalten. Dies ist jetzt anders geworden, da die Eisenbahnen an verschiedenen Orten ganz nahe herangekommen sind. Es ist jetzt in der That zeitgemäß, alle wichtigeren Vorkommen der Art näher zu beschreiben, und dies soll nun in kurzem Auszuge aus Chatard's Aufsatz geschehen.

1. Territorium Wyoming. Hier finden sich verschiedene Ablagerungen von Soda an der Union-Pacific-Railway. 13 engl. Meilen südlich von Laramie, zugänglich durch eine Zweigbahn, befindet sich ein Complex von 2000 Acres (800 ha), enthaltend fünf mit einander in Verbindung stehende Seen, die „Union-Pacific-Lakes", von denen vier mit fester Soda gefüllt sind, während der fünfte eine gesättigte Lösung bildet. Der Boden rings herum ist mit Glaubersalz imprägnirt. Die „Soda" dieser Seen ist ebenfalls Glaubersalz, wie es folgende Analysen zeigen:

	a.	b.	c.
Na_2SO_4	44,55	41,41	39,78
H_2O	54,98	54,79	59,66
Unlösliches	0,47	3,80	0,56

Die Eisenbahngesellschaft erbaute an Ort und Stelle eine kleine Fabrik, welche das Glaubersalz nach dem Leblanc-Verfahren in kaustische Soda umwandelte; Kohle und Kalkstein finden sich in der Nähe. Die Fabrik arbeitete vom Juli 1884 bis Januar 1885 und producirte im Ganzen 30 Tonnen Aetznatron, dann wurde sie, angeblich wegen Fehlern in der Anlage, eingestellt. Die größte Schwierigkeit (wie vorauszusehen!) machte das im Glaubersalz enthaltene Wasser. (Man darf wohl die Einführung einer auf dieses Vorkommen begründeten Sodaindustrie, bei den dort unverhältnißmäßig hohen Kosten des Leblanc-Verfahrens, für aussichtslos halten.) Vergl. auch Pemberton und Tucker (Chem. Tr. Journ. **12**, 306).

Ganz ähnliche Ablagerungen finden sich in den drei Sodaseen von Donney, 18 engl. Meilen südwestlich von Laramie, zusammen 520 Acres (etwa 200 ha), von 1,5 bis 3,3 m mächtig; ein in der Nähe erbohrter artesischer Brunnen zeigt einen Gehalt von 2,86 Proc. Na_2SO_4 und 1,10 Proc. $NaCl$, während in den Seen das Chlornatrium bis auf Spuren fehlt.

In dem Sweet-Water-Thal, in Carbon County, 50 Meilen nördlich vom Rawlins, sind vier zum Theil ganz mit Salz ausgefüllte Seen, die „Dupont lakes“. Die Bohrlöcher haben eine Mächtigkeit der Salzschicht von 1,8 m bis 4,2 m gezeigt. Der Gehalt an Na_2CO_3 wechselt z. B. im Omaha claim von 24,6 bis 41,5 Proc., das Wasser selbst hat dort 133 g Na_2CO_3 im Liter; daneben kommt aber auch viel Sulfat und Chlorid vor, namentlich tiefer unten. Folgende Analysen verschiedener Proben zeigen dies deutlich (ich gebe nur einige wenige der im Original enthaltenen):

	An der Oberfläche gesammelt	Getrocknetes Salz (Omaha)	Getrocknetes Salz (New-York)	Getrocknetes Salz (Wilmington)
Natriumsulfat	25,75	59,29	72,40	39,04
Natriumchlorid	2,13	0,65	2,52	1,83
Natriumcarbonat	30,62	27,60	5,10	59,00
Natriumbicarbonat	30,09	—	—	—
Wasser	9,01	—	—	—
Unlösliches	2,61	1,20	19,03	9,23

Wie man sieht, kommt neben dem Natriumcarbonat stets soviel Sulfat vor, daß an eine Trennung durch fractionisirte Krystallisation wohl nicht zu denken ist. Zwar findet sich ganz in der Nähe Kalkstein und ein Kohlenflötz von 2,4 m Mächtigkeit, aber an eine Verarbeitung durch das Leblanc-Verfahren ist doch nicht zu denken, schon wegen des (bis 56 Proc. steigenden) Wassergehaltes; auch sind zur Zeit die Kosten des Transportes dort (wie überhaupt in Wyoming) viel zu hoch. Vor Ausdehnung des Eisenbahnnetzes nach dieser Gegend ist an eine Ausbeutung aller dieser Vorkommen nicht zu denken (auch späterhin kaum!).

2. Wenn wir von Wyoming nach Westen gehen, finden wir zwar viele Vorkommen von mehr oder weniger alkalischen Salzen, die in den früheren Regierungs-

berichten beschrieben sind; aber keines derselben ist von Bedeutung, bis wir zu den Sodaseen von **Ragtown** im Staate **Nevada** kommen. In der Wüste Carson, zwei Meilen nordöstlich von Ragtown, finden sich zwei Seen, deren größerer eine Oberfläche von $268^1/_2$ Acres (= 107,5 ha) hat. Sie sind mit einem 24 m über das umliegende Land emporragenden Rand umgeben, während der Wasserspiegel 50 m darunter, also ca 26 m unter der Oberfläche der Wüste liegt; die größte Tiefe ist 43 m, also 69 m unter der Oberfläche des Landes. Zuflüsse oder Abflüsse sind nicht sichtbar. Ohne allen Zweifel sind es Krater von erloschenen Vulcanen, die unterirdische Zuflüsse haben. Nach Analysen von **Chatard** (der die Seen 1887 besuchte) enthält das Wasser des größeren Sees, 30 m unter der Oberfläche (die dort auch gegebene Analyse des 0,3 m vom Wasserspiegel entnommenen, augenscheinlich durch Mutterlaugen von der Fabrik verunreinigten Wassers lasse ich aus):

Specif. Gewicht bei 19,8°: 1,0983	Im Liter	Proc. des Trockenrückstandes
SiO_2	0,310 g	0,25
$MgCO_3$	0,945 „	0,75
KCl	5,094 „	4,06
NaCl	68,957 „	54,88
Na_2SO_4	18,800 „	14,96
$Na_2B_4O_7$	0,423 „	0,34
Na_2CO_3	15,484 „	12,32
$NaHCO_3$	15,631 „	12,44
	125,644 g	100,00

Zwei Fabriken befinden sich dort, die beide nach der gleichen Methode arbeiten. An den Ufern des größeren Sees sind durch kleine in den See laufende Deiche diesem selbst eine Zahl rechteckiger Becken abgewonnen worden, von denen einige zum Abdampfen durch Sonnenhitze, die anderen zum Krystallisiren dienen. Ein am Ufer entlang laufender Graben dient zur Speisung der ersteren, aus denen wieder die Krystallisirbecken gespeist und immer 30 bis 38 cm tief gefüllt gehalten werden. Während der Abdampfung färbt sich die Lauge tief roth (s. u.) Bei 30° B. beginnt die Krystallisation, die man sorgfältig überwacht, um die Soda nicht zu sehr durch Sulfat und Kochsalz verunreinigen zu lassen. Letzteres kündigt sich durch das Auftreten glänzender Würfel an der Oberfläche an, ersteres ist nicht so einfach zu entdecken, eine plötzliche Temperaturerniedrigung führt am leichtesten dazu. Man hilft dem ab, indem man mehr Lauge oder Seewasser zulaufen läßt, um das Kochsalz wieder aufzulösen, und nöthigenfalls vorher etwas Mutterlauge abläßt. Die Krystallisation geht fort, bis sich am Boden eine Kruste von 12 bis 33 mm Dicke gebildet hat. Man läßt dann die Mutterlauge in den See ablaufen, nimmt die Salzkruste heraus und läßt sie in Haufen abtrocknen. Man nennt sie dann „Sommer Soda“. Sie wird in Oefen zur Austreibung des Wassers erhitzt und in Säcken als „Soda-ash“ (calcinirte Soda) versendet. Der Ofen ist ein Flammofen mit eiserner Sohle: die Flamme geht über den Herd, dann durch zwei Seitenzüge unter demselben zur Feuerbrücke zurück und schließlich durch einen Mittelcanal unter dem Herde wieder nach hinten in den Kamin.

Als Brennmaterial dient das Salbeigestrüpp der Nachbarschaft. Das Salz wird durch eine Oeffnung im Gewölbe eingetragen, auf dem Herde ausgebreitet und unter öfterem Umwenden bis zur Trockenheit erhitzt, was sehr leicht von statten geht, da es das Wasser leicht abgiebt und nicht schmilzt oder auch nur zusammensintert, außer bei sehr unvorsichtiger Feuerung. Man macht meistens neun Operationen in der Woche und erzeugt jährlich 450 Tonnen, könnte aber leicht viel mehr machen.

Der kleine See hat eine ganz andere Beschaffenheit und erfordert eine ganz verschiedene Arbeitsweise. Der eigentliche See ist schon verschwunden; im Mittelpunkt der Höhlung befinden sich einige als Abdampfbecken dienende Gruben und ein durch Quellen gespeistes Süßwasserbecken, vermittelst dessen der augenscheinlich wesentlich aus Krystallsoda (Na_2CO_3, $10\,H_2O$) gebildete Ringwall aufgelöst und die Lösung in den Gruben durch Abdampfen wieder zur Krystallisation verdampft wird. Da sehr wenig Bicarbonat vorhanden ist, so entsteht keine „Sommersoda“, sondern man läßt die Verdampfung fortgehen, bis im Januar, bei der dann vorherrschenden niedrigen Temperatur, sich eine Kruste von 25 bis 30 cm Krystallsoda („Wintersoda“) gebildet hat, der übrigens ein wenig „Sommersoda“ beigemengt ist. Man häuft sie bis zur warmen Jahreszeit auf und läßt sie dann in dünnen Schichten in Trockenschuppen verwittern; man erhält so etwa 300 Tonnen jährlich.

Die „Sommer-Soda“ besteht aus 44 bis 45 Proc. Na_2CO_3 mit 34,7 bis 34,9 Proc. Na und CO_3 und etwas über je 1 Proc. Na_2SO_4 und $NaCl$ und etwa 16 Proc. Wasser; sie ist augenscheinlich „Urao“. Die an den Markt kommende Soda scheint doch erheblich mehr Sulfat zu enthalten. Jedenfalls ist an eine große Fabrikation daselbst nicht zu denken; höchstens ließe sich der jetzige Ertrag verdoppeln.

3. In Californien findet sich zunächst der Mono-See in Mono County. Das Wasser dieses Sees hat eine für die Verwerthung sehr günstige Beschaffenheit, nämlich:

Specif. Gew. bei 15,5°: 1,045	Im Liter	Proc. des Trockenrückstandes
SiO_2	0,0700 g	0,13
Al_2O_3, Fe_2O_3	0,0030 „	0,005
$CaCO_3$	0,0500 „	0,09
$MgCO_3$	0,1928 „	0,36
$Na_2B_4O_7$	0,2071 „	0,39
KCl	1,8365 „	3,44
$NaCl$	18,5033 „	34,60
Na_2SO_4	9,8690 „	18,45
Na_2CO_3	18,3556 „	34,33
$NaHCO_3$	4,3856 „	8,20
	53,4729 g	100,00

Dieser See hat eine Oberfläche von 65 englischen Quadratmeilen und 60 Fuß Tiefe; Chatard berechnet, daß er etwa 75 Mill. Tonnen Natriumcarbonat und 18 Mill. Tonnen Bicarbonat enthalte. Aber seine Lage ist derart,

daß man ihn beinahe als unzugänglich ansehen muß, und in Folge der großen Höhe, in welcher er sich befindet, ist auch die für freiwillige Verdampfung disponible Jahreszeit zu kurz, als daß man dort je an die Errichtung der Sodafabrikation denken könnte.

4. Der Albert-Lake in Oregon liegt zur Zeit auch noch zu weit entfernt vom Verkehr, könnte aber später von Wichtigkeit werden; ebenso der nicht weit davon entfernte Summer-Lake. Das Wasser des ersteren wäre sonst wegen seines niedrigen Sulfatgehaltes ausgezeichnet zur Verarbeitung geeignet, wie folgende Analyse zeigt:

Specif. Gew. 1,03117 bei 19,8°	Im Liter	Proc. des Trockenrückstandes
SiO_2	0,232 g	0,59
KCl	1,027 „	2,62
NaCl	21,380 „	54,58
Na_2SO_4	1,050 „	2,68
Na_2CO_3	10,611 „	27,09
$NaHCO_3$	4,872 „	12,44
	39,172 g	100,00

Ein von Chatard nicht erwähntes Vorkommen ist der „Soap-Lake“ in Douglas County, Staat Washington, worüber der Staatsgeologe J. C. Russell berichtet (Engl. Min. Journ. 1892, S. 417). Das Wasser enthält 4 Thle. suspendirte Stoffe auf 1 Mill. Thle. Wasser; die Analyse weist nach:

Na	10,5041	Tausendstel
K	0	„
Ca	Spur	„
Mg	0,0108	„
Cl	3,5262	„
CO_3	9,6246	„
SO_4	4,3624	„
SiO_2	0,1130	„
H (als Bicarbonat)	0,0534	„
	28,1945	Tausendstel

Ich habe dies möglichst genau in derselben Weise wie später bei dem Owens Lake umgerechnet, um die Werthe vergleichen zu können; wir haben dann:

			Proc. des Trockenrückstandes
SiO_2	0,1130	Tausendstel	= 0,40
$MgCO_3$	0,0378	„	= 0,14
NaCl	5,8102	„	= 20,61
Na_2SO_4	6,4527	„	= 22,89
Na_2CO_3	11,2283	„	= 39,82
$NaHCO_3$	4,5525	„	= 16,14
	28,1945	Tausendstel	= 100,00

Hiernach steht dieses Wasser im Gesammtgehalt an festen Salzen weit hinter demjenigen von Owens' Lake zurück; auch ist das Verhältniß der einzelnen Salze darin ungünstiger, weil im Verhältniß zum Carbonat mehr Sulfat darin vorkommt. Da das specifische Gewicht nicht angegeben ist, so kann man nicht auf Gramm pro Liter berechnen.

Ablagerungen von trockenen Salzen finden sich an vielen Orten, und können vielleicht einmal zur Ausbeutung kommen, obwohl sie gegenwärtig keine Wichtigkeit besitzen. Sie entstehen durch völliges Eintrocknen von seichten Seen in der heißen Jahreszeit. Die von Chatard gegebenen acht Analysen zeigen darin einen Gehalt von 0 bis 18,57 Proc. KCl, 2,11 bis 85,27 Proc. NaCl, 0 bis 11,3 Proc. $Na_2B_4O_7$, 1,75 bis 49,67 Proc. Na_2SO_4, 2,59 bis 58,69 Proc. Na_2CO_3, 0 bis 36,01 Proc. $NaHCO_3$. Sie finden sich in den Staaten Nevada, Utah und Californien; die relativ wichtigsten in Long Valley (Californien), aber vorläufig auch noch zu schwer zugänglich.

Weitaus das wichtigste Vorkommen von natürlicher Soda ist der Owens Lake, Inyo County, Californien, der schon 1875 von einer Regierungsexpedition besucht und damals von Birnie und Loew beschrieben wurde. Chatard besuchte ihn wieder 1886 und 1887, und konnte die dortigen Verhältnisse um so besser untersuchen, als inzwischen die Fabrikation von Soda am Ufer des Sees zu Keeler, einem Dorfe am Ende der Carson- und Colorado-Eisenbahn, eingerichtet worden war.

Der See ist 17 englische Meilen lang, 9 Meilen breit und in der Mitte 15,5 m tief; die Oberfläche wird auf 110 englische Quadratmeilen (= 28500 ha) berechnet. Loew schätzte die in ihm enthaltene Sodamenge = 22 Mill. Tonnen $NaCO_3$; aber nach den Analysen von Chatard und den meinigen müßte man schon bei einer Durchschnittstiefe von 5 oder 6 m eher 40 bis 50 Mill. Tonnen annehmen. Der See liegt mit der Längsrichtung von Norden nach Süden, zwischen der Sierra Nevada im Westen und der Inyokette im Osten und hat keinen Abfluß; der niedrigste Punkt des südlichen Randes liegt noch 15 m über dem Wasserspiegel. Einige kleine Zuflüsse kommen vom Westen, aber der Hauptzufluß ist der im Nordende des Sees einmündende Owens river, ein Fluß von etwa 18 m Breite, 1,7 m Tiefe und 5 km Geschwindigkeit in der Stunde. Die in meinem Laboratorium ausgeführte Analyse einer nicht weit von der Mündung entnommenen Probe des Flußwassers (die erste, welche überhaupt gemacht worden ist) ergab:

Specif. Gew. bei 15°: 1,0003	Im Liter
Unlösliches (Schlamm)	0,0738 g
Natriumcarbonat	0,342 "
Natriumsulfat	0,077 "
Natriumchlorid (+ KCl)	0,068 "
	0,487 g

Außerdem kleine Mengen von Borax, Kalisalpeter u. s. w. (Die letzteren sind übrigens oben mit als Natriumsalze berechnet.) Nimmt man auch nur die Hälfte der oben erwähnten Wassermasse und Geschwindigkeit des Owens river

für den Jahresdurchschnitt an, so kommt man doch schon auf eine jährliche durch ihn dem See zugeführte Menge von 200 000 Tonnen reines Natriumcarbonat. Dies erklärt, beim Mangel eines Abflusses, daß im Laufe der Zeit die Alkalisalze sich in dem See anhäufen mußten. Der Wasserspiegel schwankt im Laufe des Jahres nur unbedeutend, und man muß annehmen, daß die Verdampfung an dem Seespiegel dem von allen Quellen herbeikommenden Wasser fast genau das Gleichgewicht hält. Chatard schätzte damals die Verdampfung auf mindestens 1,5 m im Jahre, später auf 2,1 bis 2,25 m, während der jährliche Regenfall nur etwa 0,075 m beträgt.

Eine im September 1886 von Chatard gezogene und sorgfältig analysirte Probe des Seewassers ergab folgende Zahlen:

Specif. Gew. bei 25°: 1,062	Im Liter	Proc. des Trockenrückstandes
SiO_2	0,220 g	0,28
Al_2O_3, Fe_2O_3	0,038 „	0,13
$CaCO_3$, $MgCO_3$	0,055 „	
$Na_2B_4O_7$	0,475 „	0,63
KCl	3,317 „	4,07
$NaCl$	29,415 „	38,16
Na_2SO_4	11,080 „	14,38
Na_2CO_3	26,963 „	34,95
$NaHCO_3$	5,715 „	7,40
	77,098 g	100,00

(Sämmtliches Chlorid, auf $NaCl$ berechnet, würde = 31,725 g im Liter, das „nutzbare Alkali“ = 17,88 g im Liter sein.)

Im März 1892 erhielt ich selbst größere Wasserproben von mehreren Litern, die im Februar d. J. an zwei verschiedenen Stellen des Sees in durchaus zuverlässiger Weise gezogen worden waren, nämlich I. am Südende des Sees, also entgegengesetzt der Mündung des Owens River, und II. im Nordosten des Sees, wo eine Anlage zur Ausbeutung des Wassers auf Soda besteht. Diese Muster wurden in meinem Laboratorium sorgfältig analysirt, jedoch, da es sich wesentlich um technische Zwecke handelte, die umständliche Bestimmung der (qualitativ leicht nachweisbaren) Borsäure, sowie diejenige des Kaliums unterlassen, und CO_2, SO_3 und Cl sämmtlich als an Natron gebunden verrechnet. Unter „nutzbarem“ Alkali ist das als Carbonate vorhandene Natron verstanden. Folgendes sind die Ergebnisse.

I. Wasser vom Südende des Sees.

Specif. Gew. bei 15°: 1,0631	Im Liter
Unlösliches (resp. Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2) . . .	0,1174 g

In dem Filtrate:

	Salze, Gramme im Liter	Na_2O, Gramme im Liter	Proc. des Na_2O
Gesammt-Lösliches geglüht . . .	73,18	—	—
Na_2CO_3	27,71	16,21	40,43
$NaHCO_3$	4,47	1,65	4,11
Na_2SO_4	10,80	4,79	11,94
NaCl (u. KCl)	31,15	16,51	41,17
Na in anderen Formen	—	0,93	2,35
Gesammt-Alkali, direct bestimmt .	—	40,09	100,00
Nutzbares Alkali	—	17,86	44,54

II. Wasser vom Nordostufer.

Specif. Gew. 1,06375	Salze, Gramme im Liter	Na_2O, Gramme im Liter	Proc. des Na_2O
Unlösliches	0,0180	—	—
Gesammt-Lösliches	74,62	16,32	—
Na_2CO_3	27,91	16,32	40,38
$NaHCO_3$	4,41	1,63	4,02
Na_2SO_4	11,01	4,79	11,84
NaCl (u. KCl)	31,39	16,61	41,16
Na in anderen Formen	—	1,05	2,60
Gesammt-Alkali, direct bestimmt .	—	40,43	100,00
Nutzbares Alkali	—	17,95	44,40

Die Uebereinstimmung dieser Analysen unter einander und mit derjenigen von Chatard ist so groß, daß man wohl mit aller Bestimmtheit auf eine fast constante Beschaffenheit des Wassers von Owens Lake zu verschiedenen Perioden und an verschiedenen Stellen schließen kann. Das „nutzbare Alkali“, also die kohlensauren Salze auf Na_2O berechnet, ist in allen Fällen so gut wie identisch (17,88 — 17,86 — 17,95 g im Liter); bei Chatard ist ein wenig mehr davon im Zustande von Bicarbonat, als in meinen Proben, aber dieser an sich geringfügige Unterschied ist schon durch das Abdunsten von ein wenig Kohlensäure aus meinen Proben während des Transportes von Californien nach Zürich, wie es ja auch bei gut verschlossenen Flaschen eintreten kann, erklärlich, obwohl es natürlich nicht ausgeschlossen ist, daß gerade in diesem Bestandtheile, der halbgebundenen Kohlensäure, gewisse Schwankungen je nach der Jahreszeit eintreten können.

Eine weitere Analyse des Wassers von Owens Lake finde ich im Engineering and Mining Journal 1892, p. 417 (von Prof. J. G. Russell), wie folgt:

Na	21,650	Tausendstel,
K	2,751	"
Ca	Spur	"
Mg	"	"
Li	"	"
Cl	13,440	"
CO_3	13,140	"
SO_4	9,362	"
B_4O_7	Spur	"
SiO_2	0,164	"
	60,507	Tausendstel.

Nimmt man das von mir gefundene specifische Gewicht = 1,0637 an, so kommt man auf 64,36 g im Liter, also nicht unerheblich weniger als Chatard und ich bei zu ganz verschiedener Zeit und unabhängig von einander gezogenen Proben gefunden hatten. Auch im Einzelnen stimmen die Verhältnisse der Salze gar nicht zu unseren Analysen. Ich weiß nicht, woher Russel's Probe stammt, und ob sie authentisch war, was von Chatard's und meiner Probe unbedingt gilt.

Zur Zeit besteht nur eine verhältnißmäßig geringfügige Ausnutzung dieser ungeheuren Masse von Soda, in Form einer am nordöstlichen Ufer des Sees gemachten Anlage von Verdampfungsbecken, die im Jahre 1892 eine Fläche von etwa 16 ha bedeckten. Die Becken sind am Ufer in zwei Reihen angeordnet, und das Seewasser wird durch eine Windmühlenpumpe zunächst in die obere Reihe gepumpt, aus der dann die untere Reihe wieder gespeist wird, in der die Verdampfung bis zur Krystallisation geht. Das zuerst auskrystallisirende Product (die „Rohwaare") ist weich und schlammiger Art; um es zu reinigen, zieht man die Mutterlauge ab, giebt so viel abgeklärtes Seewasser zu, daß die Krystalle wieder aufgelöst werden und füllt das Becken wieder mit concentrirter Lauge aus den oberen Becken auf. Die so erhaltene Lauge enthält viel weniger Sulfat und Chlorid als das ursprüngliche Seewasser und giebt viel reinere und größere Krystalle. Man läßt die Krystallisation weiter gehen unter Zusatz von frischer Lauge aus den oberen Becken, bis die kühlere Jahreszeit eintritt, und nimmt dann die Soda heraus. Sie bildet dann einen Kuchen von 50 bis 75 mm Dicke, ist ganz reinfarbig und enthält nur wenig Sulfat und Chlorid („beste Waare"). Folgendes sind Chatard's Analysen der „Rohwaare" und der „besten Waare" aus dem Jahre 1886.

	Rohwaare	Beste Waare
Unlösliches	0,22	0,02
SiO_2	0,10	—
$NaCl$	2,58	0,32
Na_2SO_4	1,39	1,25
Na_2CO_3	45,28	45,86
$NaHCO_3$	34,74	36,46
H_2O	15,90	16,16
	100,21	100,07

Die in meinem eigenen Laboratorium gemachte Analyse eines schön krystallisirten Musters der 1892 dort fabricirten Waare zeigte folgende Resultate:

Unlösliches	0,05
$NaCl$	0,80
Na_2SO_4	1,08
Na_2CO_3	49,16
$NaHCO_3$	30,59
Andere Salze	0,20
Wasser (durch Differenz)	18,12
	100,00

Wie Chatard hervorhebt, stimmen seine Analysen fast genau mit der Zusammensetzung von „Urao" nach der Formel: Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $2H_2O$ = 46,90 Na_2CO_3, 37,17 $NaHCO_3$, 15,93 H_2O. Das von mir analysirte Product hatte ein wenig mehr Na_2CO_3 und zu wenig $NaHCO_3$, es ist jedoch recht leicht möglich, daß das in einem Holzkistchen von Californien über London nach Zürich gelangte Muster von einigen Kilogramm Gewicht auf dem Wege etwas Kohlensäure verloren hatte.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß dieser künstliche Urao identisch mit dem Producte ist, welches Watts und Richards unter dem Namen „Sesquicarbonat" aus dem Bicarbonat der Ammoniakfabrikation auf verschiedenen Wegen dargestellt haben (Engl. Pat. 13001, 1886), und das sich u. a. für Wollwäscherei ganz vorzüglich eignen soll. Man sollte meinen, daß dem entsprechend der Urao von Owens Lake directer Handelsartikel werden könnte.

Wenn man diese Producte auf etwas über 150° erhitzt, so verlieren sie ihr Wasser und die Bicarbonat-Kohlensäure und ergeben eine sehr reine „calcinirte Soda". Schon die „Rohwaare" Chatard's giebt dann eine Soda von 94 Proc., die „beste Waare" eine solche von 97,77 Proc., die von mir analysirte 97,26 Proc. reines Natriumcarbonat. Bei größerer Sorgfalt in der Fabrikation würde man jedenfalls noch höher kommen.

Chatard beschreibt ausführlich eine Anzahl von Versuchen in kleinem Maßstabe, die er im Sommer 1886 an Ort und Stelle mit Verdampfung durch Sonnenwärme und fractionirter Krystallisation anstellte, aus denen hervorgeht, wie leicht sich diese Operationen dort ausführen lassen; daß die jährliche Verdampfung nach seiner Schätzung dort 2,1 bis 2,25 m beträgt, ist schon oben erwähnt. Er kommt zu dem Resultat, daß man die Mutterlauge bei der ersten Krystallisation nicht über das specifische Gewicht 1,280 stark werden lassen solle, eher darunter, weil sonst die Menge des mit auskrystallisirenden Sulfates und Chlorides schnell anwächst, ohne daß man durch Mehrausbeute an Carbonaten entschädigt würde. Am besten wäre es, wenn man die Temperatur nie über 38° steigen lassen würde. Durch Einleiten von Kohlensäure (vom Calciniren des Urao) könnte man vermuthlich das Ausbringen an Urao aus dem Seewasser steigern und weniger Carbonat mit den Mutterlaugen verlieren, die jetzt sämmtlich in den See zurückgehen. Eine Verwerthung derselben auf Kochsalz, Glaubersalz und Kalisalze steht wohl in absehbarer Zeit nicht zu erwarten: dagegen scheint einer

Ausdehnung der oben beschriebenen Fabrikation von Urao, calcinirter Soda, Bicarbonat u. s. w. auf ganz großen Umfang, selbst hunderttausende von Tonnen im Jahre, bei der für Anlage von Abdampfbecken sehr günstigen Beschaffenheit der Seeufer und der schon bestehenden Eisenbahnverbindung kein sachliches Hinderniß im Wege zu stehen. Das Vorkommen im Owens Lake dürfte daher binnen Kurzem den amerikanischen, und dadurch überhaupt den Weltmarkt sehr wesentlich beeinflussen.

Wir schließen hier eine kurze Erwähnung der Versuche an, die Chatard darüber angestellt hat, in welchem Grade die Anwesenheit von NaCl die Löslichkeit von Na_2CO_3 in Wasser beeinflußt. Er kommt zu dem Schlusse, daß es am Günstigsten ist, wenn auf eine bei 31,3° gesättigte Sodalösung (mit 30,045 Proc. Na_2CO_3) ein Drittel vom Gewichte des gelösten Na_2CO_3 an NaCl kommt; alsdann wird fast ebenso viel Na_2CO_3 ausgefällt, wie bei größerem Zusatz von NaCl, während doch die ausgefällte Soda noch nicht durch Kochsalz verunreinigt ist; die übrig bleibende Lösung enthält etwas über 19 Proc. Na_2CO_3 und 13 Proc. NaCl. Diese Beobachtung ist von Werth für die fractionirte Krystallisation von Lösungen, die beide Salze enthalten, wie es bei den alkalischen Seen regelmäßig der Fall ist. (Ausführlichere Beobachtungen über die Löslichkeit von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ in Chlornatriumlösungen hat übrigens H. Reich angestellt, Monatsschr. f. Chem. 1891, **12**, 464; vergl. oben S. 46 u. 49.)

Soda aus Pflanzenaschen.

Die meisten Pflanzen enthalten von den beiden Haupt-Alkalien in vorwiegender Weise das Kali, und liefern daher bei ihrer Einäscherung rohe Potasche. Eine gewisse Anzahl von Arten jedoch bedarf zu ihrem Fortkommen wesentlich des Natrons, und diese finden sich daher in der Nachbarschaft von Soolquellen, in Salzsteppen, vorzugsweise aber am Meeresstrande. Aus der Asche dieser Strandpflanzen wurde bis zu Ende des vorigen Jahrhunderts sämmtliche Soda des Handels, mit Ausnahme der Trona ꝛc., dargestellt. Es ist übrigens zu bemerken, daß die im Meere selbst wachsenden Pflanzen, also vor allem die Fucusarten, sich zu diesem Zwecke nicht eignen; ihre Asche, der Kelp oder Varec, enthält nur ganz untergeordnet alkalische Carbonate, und wird nicht wegen dieser, sondern wegen ihres Gehaltes an Kaliumsulfat und Chlorid, und namentlich an Jod, fabrikmäßig ausgebeutet.

Die eigentlichen Sodapflanzen, welche am Meeresstrande und noch bis auf eine gewisse Strecke im Innern des Landes vorkommen, verwandeln das Chlornatrium des Meerwassers wenigstens theilweise in ihrem Körper in Oxalat, Tartrat und andere organische Natriumsalze, welche beim Einäschern Natriumcarbonat geben. Sie gehören in Europa meist der Familie der Atripliceae oder meldenartigen Gewächse an; am wichtigsten sind folgende Species: Atriplex portulacoïdes; Chenopodium (verschiedene Arten): Salsola soda, kali, tragus, arenaria, clavifolia, vermiculata, brachiata; Salicornia arenaria, europaea; Kochia sedoïdes. Aus anderen Familien: Statice limonium (Plumbagineae), und Triglochin maritimum (Junceae). In wärmeren Klimaten kommen

namentlich Ficoideen hinzu: Reaumeria, Tetragonia, Nitraria, Mesembryanthemum (crystallinum). (Knapp, Chem. Technol. I, 2, 384.)

Wo man Soda aus diesen Pflanzen gewinnt, pflegt man sie nach dem Gehalte ihrer Asche sehr gut auszuwählen, die besten sogar eigens anzubauen. Die Sodagewinnung war (und ist noch heute zum Theile) im Betriebe an den schottischen und irischen Küsten, mehr aber am Mittelmeere in Sicilien und Sardinien (wo sie nach Landerer, Wagner's Jahresber. f. 1862, S. 225, damals noch über 5000 Tonnen jährlich lieferte), an der spanischen Küste, namentlich in der Provinz Valencia, in Marocco, auf Teneriffa; dann in den Steppen von Süd-Rußland und von Armenien. Wie viel auf die Auswahl der Pflanzen ankommt, zeigen die Beobachtungen von Becker. Nach ihm enthalten die reichsten Aschen folgenden Procentgehalt an Natriumcarbonat: Salsola clavifolia 45,99, S. soda 40,95, S. kali 34,00, S. brachiata 26,26, Halicnemum capsicum 36,79, Kochia sedoïdes 30,84, dagegen die Asche der zugleich mit diesen Arten in den südrussischen Steppen wachsenden Schoberia acuminata nur 7,2 Proc. (Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 155).

Die Gewinnung der Soda aus diesen Pflanzen ist sehr einfach. Sie werden zu geeigneter Jahreszeit eingesammelt, an der Luft und Sonne getrocknet und in Gruben von 1 bis $1^1/_2$ m im Quadrat mit gepflastertem Boden eingeäschert. Man zündet erst ein Feuer mit dem trockensten Vorrath auf dem Boden an und nährt dieses durch successives Eintragen von neuem Materiale ununterbrochen mehrere Tage hinter einander, so daß stets nur eine geringe Menge, aber bei gutem Luftzutritt, verbrennt. Die sich ansammelnde Asche, deren Wärme in der Grube gut zusammengehalten wird, erhitzt sich allmälig bis zur Rothgluth, nimmt einen teigartigen Zustand an, wird darin zuletzt gut durch einander gearbeitet und nach dem Erkalten in großen Brocken ausgebrochen, welche für den Versandt weiter zerkleinert werden (Knapp, a. a. O.).

Statt der Gruben wenden Pellieux und Mazé-Launay (Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl., 5, 318) einen Ofen an, welcher continuirliche Arbeit und Verwendung der Verbrennungsproducte zum Trocknen des Tangs gestattet. 60 Tonnen grüne Algen geben darin in 24 Stunden bei einem Verbrauch von 400 bis 500 kg Steinkohlen 3 Tonnen Rohsoda (vielmehr wohl Varec?).

Das in den Gruben erzielte Product ist sehr verschieden, je nach der Behandlung und dem Gange der Arbeit, namentlich nach der Farbe, der Vermengung mit Kohlentheilchen ꝛc. Dadurch entstehen Unterarten auch bei Soda von derselben Herkunft und Darstellung, z. B. in Frankreich soude douce, mélangée, bourde, für die spanische Soda. Die Hauptsorten unterscheiden sich jedoch nach dem Gewinnungsorte, welcher zugleich auch die Art der Gewinnung und Pflanzengattung bestimmt.

Für die beste Sorte ist von jeher die spanische angesehen worden, welche auch ihren Namen „Barilla" der Pflanzensoda überhaupt gegeben hat; die künstliche Soda wurde in England sogar anfangs als „British barilla" bezeichnet. Nach Knapp bedeutet das Wort „Barilla" die dafür angebauten Pflanzen, nämlich Salsola soda, vermiculata ꝛc. (barilla oder varilla bedeutet im Spanischen Reiser, Ruthen); nach Anderen dagegen kommt der obige Name von

„baril“, Faß, also von der Verpackung. Diese Soda ist auch als Soda von Alicante, seltener von Cartagena und Malaga, im Handel. Sie bildet feste, gesinterte, dunkelaschfarbige und graublaue Massen von 25 bis 30 Proc. Natriumcarbonat. Sie ist hart und schwer zu pulvern, und hat einen scharfen alkalischen Geschmack. Sie wird aus eigens dazu angebauten Pflanzen gewonnen, welche zu Ende des Jahres gesäet, im folgenden September geerntet und dann in oben beschriebener Weise eingeerntet werden. Nach Schwarzenberg, S. 266, wird aber im Mai ausgesäet und schon Ende August geerntet.

Schon vorhin sind als die drei Arten der Soda von Alicante erwähnt worden die Soude douce, mélangée und bourde.

Soude douce ist eine gutgeschmolzene, aschenartige Masse mit 20 bis 25 Proc. Na_2CO_3; S. mélangée eine schwärzliche, blasige Masse mit scharfem Bruch; S. bourde ist eine geringere, mit vielen Kohlentheilchen vermischte Qualität, welche viel Kochsalz und erdige Bestandtheile enthält. Die Soda von Malaga und Cartagena kommt im Handel in großen, schweren Blöcken von grauer, mit weißen, grünlichen und schwarzen Flecken vermischter Farbe vor; sie enthält etwa 14 Proc. Na_2CO_3.

Im südlichen Frankreich gewinnt man zwei verschiedene Sorten: um Narbonne aus dem Salicor, d. i. Salicornia annua, das „Salicor“ oder Soda von Narbonne, mit 14 bis 15 Proc. Na_2CO_3, und die „Blanquette“ oder Soude d'Aigues-Mortes aus mehreren anderen Arten (Salicornia europaea, Atriplex portulacoïdes, tragus und kali; Statice limonium), mit nur 4 bis 10 Proc. Na_2CO_3. Noch geringhaltiger an Natriumcarbonat sind der nordfranzösische Varec und der schottische und irische Kelp, welche aber, wie schon oben bemerkt, meist gar nicht mehr als „Soda“ zählen; doch giebt es einzelne Arten des Varec, welche zwar kein Jod, aber gerade um so mehr Natriumcarbonat enthalten, und auch der Kelp war in England und Schottland noch im Anfange dieses Jahrhunderts eine Quelle des letzteren.

Die Soda von Teneriffa ist die Asche von Mesembryanthemum crystallinum; sie besteht aus großen, unregelmäßigen, dunkelgrauen Blöcken und enthält etwa 20 Proc. Na_2CO_3.

Da die Pflanzensoda nur eine gesinterte, nicht durch Auslaugen gereinigte Pflanzenasche ist, so enthält sie sämmtliche anorganische Bestandtheile der Pflanzen; sie giebt daher bei der Behandlung mit Wasser stets einen bedeutenden Rückstand von Calcium-, Magnesium-, Eisenverbindungen &c. Der in Wasser lösliche Theil enthält neben Natriumcarbonat (und Kaliumcarbonat) stets auch die Sulfate und Chloride beider Alkalien, sowie auch geringe Mengen von alkalischen Sulfureten und Thiosulfaten, entstanden durch Reduction aus den Sulfaten bei der Verbrennung. Zuweilen wird die Pflanzensoda auch mit Kochsalz versetzt, um sie angeblich für die Seifensiederei tauglicher zu machen; einfacher gesagt, mit Kochsalz verfälscht. Genauere Analysen finden sich in der folgenden Tabelle.

1834 wurden noch 12000 Tonnen Barilla von Spanien nach England importirt; 1850 nur 1744 Tonnen, 1856 2730 Tonnen; selbst 1864 noch 1262 Tonnen. Seitdem scheint aber diese Industrie völlig eingegangen zu sein, bis auf Darstellung von Asche für den localen Gebrauch.

Analysen von Pflanzensoda.

	Nach Girardin (Journ. f. prakt. Chem. 36, 123)						
	von Alicante (Soude bourde)	Cherbourg Varecsalz	Cherbourg Varecsalz	Villete Varecsalz	Unbekannten Ursprungs		Granville Varecsalz
Na_2CO_3 . .	2,00	9,53	3,71	13,76	6,00	6,00	0,22
K_2SO_4 . .	—	22,19	42,54	20,35	18,80	22,00	13,50
KCl . . .	—	16,00	19,64	10,53	—	—	15,60
$NaCl$ . . .	65,00	45,78	25,38	54,11	73,20	68,00	65,68
$CaSO_4$ . .	—	—	—	—	—	—	—
Unlösliches .	3,00	1,50	0,73	—	—	—	—
Jod . . .	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Na_2SO_4 . .	30,00	—	—	—	—	—	—
Wasser . .	—	5,00	8,00	1,25	2,00	4,00	5,00
Verlust . .	—	—	—	—	—	—	—

V. Aetznatron (kaustische Soda).

Das Natrium bildet mit Sauerstoff mehrere Oxyde, von denen nur eines, das bei der Verbrennung von Natrium an der Luft entstehende Superoxyd, Na_2O_2, seit Kurzem (als Bleichmittel) in den Handel kommt, aber für die Großindustrie keine Bedeutung hat. Das normale Oxyd, Na_2O, kann nur aus diesem Superoxyde durch Zusammenbringen aus metallischem Natrium dargestellt werden und besitzt nur wissenschaftliches Interesse. Mit wenig Wasser zusammengebracht, wird das Natrium unter heftiger Erhitzung zu Natronhydrat (Natriumhydroxyd, Aetznatron). Dieses ist eine weiße, undurchsichtige, spröde Masse von faserigem Gefüge und 2,00 bis 2,13 specif. Gew.; es schmilzt unter Rothglühhitze und verflüchtigt sich darüber, aber sehr langsam. Nach Deville zerfällt es bei der Schmelzhitze des Gußeisens in Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff.

An feuchter Luft zerfließt das Aetznatron und wird später in Natriumcarbonat verwandelt. 1 Thl. Na_2O (als $NaOH$) braucht nach Bineau 0,47 Thle. Wasser zur Lösung. Nach Osann dagegen lösen 100 Thle. Wasser bei

18°	32°	55°	70°	80°,
60,53	72,91	100,00	116,75	127,02 Thle. Natronhydrat.

Auch in Alkohol ist Aetznatron leicht löslich. Natronlauge von 1,500 specif. Gew. (36,8 Proc. Na_2O entsprechend) siedet nach Dalton bei 130°. Der Gefrierpunkt der Natronlauge sinkt für je 1 g des Hydrates, $2NaOH, 3H_2O$, auf 100 g Wasser um 0,509° (Rüdorff).

Hydrate des Aetznatrons. Hermes (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 122) erhielt bei strenger Winterkälte aus einer concentrirten Lösung von Aetz-

natron (1,365 specif. Gew.) schöne, glasartige, durchsichtige, farblose Prismen, vom specif. Gew. 1,405, die bei 0° schmolzen und 30,09 Proc. Na_2O enthielten, entsprechend der Formel 2 NaOH, 7 H_2O. Andere Hydrate beschreiben Berthelot (Compt. rend. **76**, 111), Cripps (Fischer, Jahresb. 1884, S. 346), Göttig (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 543), Pickering (Journ. Chem. Soc. 1893, p. 890). Ueber das von Gaskell, Deacon & Co. fabrikmäßig dargestellte Hydrat werden wir im praktischen Theile (Cap. 15) berichten.

Volumgewichte der wässerigen Natronlauge bei 15°.

Nach H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. **107**, 300) von Gerlach (Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 279) berechnet.

Procentgehalt der Lösung	an Natron, Na_2O	an Natriumhydroxyd, NaOH	Procentgehalt der Lösung	an Natron, Na_2O	an Natriumhydroxyd, NaOH
1	1,015	1,012	31	1,438	1,343
2	1,020	1,023	32	1,450	1,351
3	1,043	1,035	33	1,462	1,363
4	1,058	1,046	34	1,475	1,374
5	1,074	1,059	35	1,488	1,384
6	1,089	1,070	36	1,500	1,395
7	1,104	1,081	37	1,515	1,405
8	1,119	1,092	38	1,530	1,415
9	1,132	1,103	39	1,543	1,426
10	1,145	1,115	40	1,558	1,437
11	1,160	1,126	41	1,570	1,447
12	1,175	1,137	42	1,583	1,456
13	1,190	1,148	43	1,597	1,468
14	1,203	1,159	44	1,610	1,478
15	1,219	1,170	45	1,623	1,488
16	1,233	1,181	46	1,637	1,499
17	1,245	1,192	47	1,650	1,508
18	1,258	1,202	48	1,663	1,519
19	1,270	1,213	49	1,678	1,529
20	1,285	1,225	50	1,690	1,540
21	1,300	1,236	51	1,705	1,550
22	1,315	1,247	52	1,719	1,560
23	1,329	1,258	53	1,730	1,570
24	1,341	1,269	54	1,745	1,580
25	1,355	1,279	55	1,760	1,591
26	1,369	1,290	56	1,770	1,601
27	1,381	1,300	57	1,785	1,611
28	1,395	1,310	58	1,800	1,622
29	1,410	1,321	59	1,815	1,633
30	1,422	1,332	60	1,830	1,643

Eine andere, von mir selbst hieraus berechnete, nach Baumé-Graden geordnete Tabelle findet sich in meinem Taschenbuche für Sodafabrikation, 2. Aufl., S. 186 und 187; ebendaselbst S. 188 bis 191 eine Tabelle über die Aenderung des specifischen Gewichtes von Aetznatronlaugen durch die Temperatur nach in meinem Laboratorium angestellten Versuchen.

Selbstredend gelten diese Tabellen nur für ganz reines Aetznatron; käufliche kaustische Soda würde danach zu hochgrädig erscheinen, was bei den reinsten Sorten nicht gerade viel, bei den ordinären um so mehr ausmacht.

Die Siedepunkte von Natronlaugen sind nach Honigmann (Dingl. polyt. Journ. 256, 3) bei gewöhnlichem Atmosphärendruck folgende:

100 NaOH	gemischt	mit	10 H_2O	siedet	bei	256°
100	"	"	20	"	"	220,5°
100	"	"	30	"	"	200°
100	"	"	40	"	"	185,5°
100	"	"	50	"	"	174,5°
100	"	"	60	"	"	166°
100	"	"	70	"	"	159°
100	"	"	80	"	"	154°
100	"	"	90	"	"	149°
100	"	"	100	"	"	144°
100	"	"	120	"	"	136°
100	"	"	140	"	"	130°
100	"	"	160	"	"	126°
100	"	"	180	"	"	122°
100	"	"	200	"	"	120°
100	"	"	220	"	"	117°
100	"	"	240	"	"	115°
100	"	"	260	"	"	113°
100	"	"	280	"	"	111,7°
100	"	"	300	"	"	110,5°
100	"	"	350	"	"	108,7°
100	"	"	400	"	"	107°
100	"	"	450	"	"	106°

VI. Natriumthiosulfat.

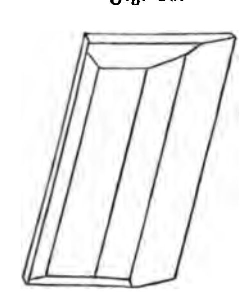
(Unterschwefligsaures Natron, Antichlor.)

Dieses Salz, das von Vauquelin 1802 in verwitterten Sodarückständen entdeckt worden ist (Wurtz, Dict. d. Chimie 2, 1535) und auch heute, wie wir später sehen werden, fast ausschließlich aus diesem Materiale dargestellt wird, hat die empirische Formel $Na_2S_2O_3, 5H_2O$, also einen Krystallwassergehalt von 36,27 Proc. Es wurde früher allgemein als unterschwefligsaures Natron oder, was dasselbe besagt, Natriumhyposulfit, bezeichnet, und dieser Name wird auch

von Technikern heute noch am meisten angewendet, während die wissenschaftliche Bezeichnung heute nur Natriumthiosulfat sein kann, weil die allgemein angenommene Constitutionsformel dieser Verbindung: $SO_2{-ONa \atop -SNa}$, sie ganz deutlich als ein Sulfat hinstellt, in dem ein Hydroxyl-Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Auch ist der Name „Unterschwefligsaures Natron“ von Bernthsen mit Recht für die von ihm zuerst richtig erkannte, von Schützenberger entdeckte und in Folge einer unrichtigen Analyse „Hydroschwefligsaures Natron“ benannte Verbindung $Na_2S_2O_4$ in Anspruch genommen worden.

Das Natriumthiosulfat bildet große, farblose, wasserhelle Säulen des monoklinischen Systems, Fig. 10. Specifisches Gewicht nach Buignet 1,672, nach Schiff 1,734, nach H. Kopp bei 10° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren 1,736. Geruchlos, von kühlendem, hinterher bitterem, schwach alkalischem und schwefligem Geschmack. Es reagirt nicht alkalisch und ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, verwittert jedoch bei 33°. Die Krystalle schmelzen bei 45 bis 50° in ihrem Krystallwasser; die geschmolzene Masse bleibt nach dem Erkalten noch lange flüssig. Das Krystallwasser entweicht fast vollständig in zwei Monaten im Vacuum neben Vitriolöl; der Rest dann bei 100°. Beim Erhitzen wird das Salz bei 215° wasserfrei und bei raschem Erhitzen bei 233° zersetzt, unter Abscheidung von Schwefel; das wasserhaltige Salz auch schon bei langsamem Erhitzen auf 100°. Bei noch stärkerem Erhitzen verliert das Salz etwas Schwefel und wird schließlich zu einem in der Hitze fast schwarzen, nach dem Erkalten rothbraunen Gemenge von Fünffach-Schwefelnatrium und Natriumsulfat.

Fig. 10.



Beim Vermischen von 110 Thln. des Salzes mit 100 Wasser erfolgt eine Temperaturerniedrigung von 18,7°. 100 Thle. Wasser lösen nach Mulder:

bei 16	20	25	30	35	40	45	47°
65	69	75	82	89	88	109	114 Thle. wasserfreies $Na_2S_2O_3$.

Nach Kremers:

bei 0	20	40	60°
47,6	69,5	101,2	192,3 $N_2S_2O_3$.

Nach Schiff bei 19,5°: 171 Thle. krystallisirtes = 108,9 Thle. trockenes Salz, zu einer Lösung von 1,3875 Vol. Gew.

Durch Uebersättigung (welche Erscheinung gerade dieses Salz in eminentem Grade zeigt) können in 100 Thln. Wasser von 0° 217,4 Thle. $N_2S_2O_3$ gelöst sein, und diese Lösung bleibt unter günstigen Umständen noch bei — 10° flüssig, gesteht aber unter den bekannten Umständen zu einer Eismasse.

Nach Schiff enthält eine wässerige Lösung:

Volumgewicht bei 19°	$Na_2S_2O_3 + 5H_2O$	$Na_2S_2O_3$
1,0052	1	0,637
1,0211	5	3,185
1,0529	10	6,371
1,0807	15	9,556
1,1087	20	12,742
1,1381	25	15,927
1,1676	30	19,113
1,1986	35	22,298
1,2297	40	25,484
1,2624	45	28,669
1,2954	50	31,855

Die wässerige Lösung reagirt neutral gegen Lackmus, Methylorange rc.; sie ist bei Luft- und Lichtabschluß einige Zeit, jedoch keineswegs unbegrenzt lange, haltbar, zersetzt sich aber langsam beim Kochen, sowie auch an der Luft. Durch Zusatz von ein wenig Salicylsäure soll ihre Haltbarkeit bedeutend erhöht werden (Bornträger, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, S. 641).

In Weingeist ist das Salz unlöslich und seine wässerige Lösung wird daher durch Alkohol getrübt. Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird sie im ersten Augenblicke nicht verändert; bald aber zersetzt sich die frei gewordene unterschweflige Säure in Schwefel, welcher als milchige Trübung ausgeschieden wird, und SO_2. Bemerkenswerth ist die Zersetzung des Salzes mit freiem Jod, unter Bildung von Natrium-Tetrathionat und Jodnatrium, von welcher in der Maßanalyse so viel Gebrauch gemacht wird:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Auch in der Gewichtsanalyse wird das Salz öfters gebraucht, da es sich in der Siedehitze den Metallsalzen gegenüber in vielen Beziehungen wie Schwefelwasserstoff verhält. Durch freies Chlor wird das Thiosulfat schon in der Kälte oxydirt, worauf seine Anwendung als „Antichlor" in der Papierfabrikation und Bleicherei beruht. Nach Fordos und Gelis (Rép. chim. appl. 1859, I, 384) würde 1 kg des Salzes 1144 g Chlor binden, indem sein ganzer Schwefel in Sulfat überginge, nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 8\,Cl + 5\,H_2O = Na_2SO_4 + SO_4H_2 + 8\,HCl,$$

aber ich habe gezeigt (Deutsch. chem. Ges. Ber. 12, 404), daß nur etwa ein Zehntel der obigen Menge Chlor gebunden wird, indem dabei jedenfalls viel Tetrathionat, wie bei der Wirkung von Jod auf Thiosulfat, gebildet und ein weiterer Theil des Thiosulfates vielleicht in Trithionat und Sulfuret gespalten wird:

$$2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_3O_6 + Na_2S,$$

da stets Schwefelwasserstoff auftritt. Dieser ist schon früher von Cl. Winkler (Dingl. polyt. Journ. 198, 151) bemerkt und von ihm nachgewiesen worden, daß Tetrathionsäure beim Zusammentreffen mit unterchloriger Säure oder unterchlorig-

sauren Salzen, unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoff entwickelt:

$$2\,H_2S_4O_6 + 4\,ClOH + 4\,H_2O = 5\,SO_4H_2 + 4\,HCl + 2\,H_2S + 2\,S.$$

Sehr wichtig für die Photographie ist der Umstand, daß eine Lösung von Natriumthiosulfat das Chlorsilber mit Leichtigkeit, Brom- und Jodsilber etwas schwieriger löst.

Zweites Capitel.

Analyse der Rohmaterialien und Producte der Sodafabrikation.

Wir behandeln hier nur die im vorigen Capitel beschriebenen Körper; die Analyse der bei der Fabrikation entstehenden Zwischenproducte, Laugen rc. sind an ihrem Orte beschrieben worden. In Bezug auf weitere als die hier gegebenen Einzelheiten möge auf folgende Werke verwiesen werden:

Lunge, Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabriken; herausgegeben im Auftrage des Vereins deutscher Sodafabrikanten, unter Mitwirkung von Stroof, Jacobsen, Richters, Schwab und Siermann. 2. Aufl. Berlin 1893.

Post, Chemisch-technische Analyse, 2. Aufl., 1. Bd., Braunschweig 1888 bis 1889. (Die hier einschlägigen, sehr werthvollen Artikel sind von M. Liebig verfaßt.)

Boeckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, 3. Aufl., Berlin 1893. (Die einschlägigen, sehr ausführlichen und berücksichtigungswerthen Artikel sind von Boeckmann selbst geschrieben.)

Krauch, Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit. Berlin 1891.

Ferner die grundlegenden allgemein analytischen Werke von Fresenius, Mohr-Classen, Cl. Winkler u. A.

Analyse des Kochsalzes.

Eine vollständige Analyse des Kochsalzes wird in den Sodafabriken sehr selten ausgeführt. Wenn man das Salz stets von derselben Bezugsquelle empfängt, so begnügt man sich meist einfach mit einer Bestimmung der Feuchtigkeit, und bei trockenem, reinem Steinsalz kann auch diese unterbleiben. In anderen Fällen muß man freilich auf die Nebenbestandtheile untersuchen, von dem das als Gyps oder Anhydrit anwesende Calciumsulfat der wichtigste ist. Nächst diesem kann man auf Magnesia prüfen; ein Ueberschuß von Schwefelsäure über die für Kalk und Magnesia nöthige Menge wird als Natriumsulfat berechnet. Unlösliche Substanz (Thon u. dergl.) sollte eigentlich in einem Fabriksalze nie in merklicher

Menge vorkommen. Auf Kali, Eisen u. s. w. wird man nur in ganz ausnahmsweisen Fällen zu prüfen haben.

Das Wasser bestimmt man durch ganz allmäliges Erhitzen von 5 g in einem Platintiegel, wobei der Tiegel bedeckt sein muß, um Verlust durch Verknistern (S. 2) zu vermeiden; zuletzt bringt man ihn auf einige Minuten zum schwachen Glühen. Nach Boeckmann (3. Aufl., I, 291) soll man einen möglichst reinen Platintiegel anwenden und das Ganze auf einen Bogen schwarzen Glanzpapieres stellen; man könne dann die Verluste auf 0,1 Proc. reduciren. Für Betriebsanalysen, namentlich bei sehr wasserreichem Salze, empfiehlt er das Salz im vollkommen trockenen Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm Inhalt mit aufgesetztem Trichter abzuwägen und mehrere solcher Kolben gleichzeitig auf einem Sandbade von 40 × 20 cm bei 140 bis 150° zu erhitzen; nach drei bis vier Stunden ist das als „Feuchtigkeit" vorhandene Wasser entwichen, und kann durch Wiederwägen der erkalteten Kolben bestimmt werden; hierauf kann man noch auf dem Drahtnetze weiter erhitzen, um das „chemisch gebundene Wasser" (z. B. vom Gyps) zu entfernen, dessen Menge jedoch häufig unter 0,1 Proc., selten über 1/4 bis 1/3 Proc. beträgt, weshalb man diese Operation für gewöhnlich fortlassen kann.

Zur Bestimmung des Chlors fällt man die filtrirte Lösung nach Zusatz von reiner Salpetersäure mit Silbernitrat und bestimmt das Gewicht des Chlorsilbers; oder aber schneller, wenn auch nicht ganz so genau, titrirt man die neutrale Lösung nach Zusatz von ein wenig gelbem Kaliumchromat mit Zehntel-Normalsilberlösung, bis der anfänglich weiße Niederschlag auch nach längerem Umschütteln schwach, aber deutlich rosa gefärbt ist. Von der verbrauchten Menge der Silberlösung zieht man 0,2 ccm als für die Färbung verbraucht ab, und rechnet für jedes Cubikcentimeter der übrigen Menge 0,00355 g Cl oder 0,00585 g NaCl. Manchem gelingt es nicht, den Umschlag genügend deutlich zu sehen, und es wird dann ein viel zu großer Ueberschuß von Silbernitrat gebraucht, also ein zu hohes Ergebniß gefunden.

Viel deutlicher als mit Kaliumchromat ist der Umschlag in roth bei Natriumarseniat: hier wird nur ein einziger Tropfen der Silberlösung im Ueberschuß gebraucht.

Zur Bestimmung von Kalk löst man, wenn nöthig, mit Zusatz von verdünnter Salzsäure in der Wärme, um sicher alles Calciumsulfat in Lösung zu bringen, filtrirt vom Thon u. dergl. ab, fällt den Kalk mit Ammoniak und Ammoniumoxalat und wägt den Niederschlag nach heftigem Glühen als CaO, das man als solches oder gleich als $CaSO_4$ (1 Thl. CaO = 2,4286 Thle. $CaSO_4$) in Rechnung stellt. Die Magnesia wird aus dem Filtrate von Calciumoxalat als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt und wird zunächst als $MgSO_4$ verrechnet, oder wenn die (zuerst jedenfalls für CaO und dann erst für MgO zu beanspruchende) Schwefelsäure dafür nicht ausreicht, als $MgCl_2$. Ueber Bestimmung der Schwefelsäure vergl. Bd. I, S. 43.

J. und S. Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chemie, 1893, S. 43) machen darauf aufmerksam, daß im Kochsalze und den Salzsoolen das Magnesiumchlorid direct bestimmt werden sollte, da nach der oben beschriebenen üblichen Berechnungs-

methode ganz von der Wahrheit abweichende Resultate erhalten werden können. Sie extrahiren daher das getrocknete Kochsalz mit absolutem Alkohol (0,796 specifisches Gewicht), der nur das Chlormagnesium löst, so lange als sich in den Auszügen noch Chlor nachweisen läßt, und bestimmen in den vom Alkohol befreiten Auszügen entweder die Magnesia als Pyrophosphat oder das Chlor durch Titriren (was auf $MgCl_2$ stimmen soll). Ferner wird in der ursprünglichen Lösung die gesammte Menge von Magnesia, Chlor, Schwefelsäure und Kalk wie gewöhnlich bestimmt. Die Schwefelsäure verrechnet man zuerst auf Kalk, sodann auf den Ueberschuß der Magnesia über die bei der directen Bestimmung des $MgCl_2$ gefundene Menge; ein etwa bleibender Rest von Schwefelsäure wird als Natriumsulfat berechnet. Die dem gefundenen $MgCl_2$ entsprechende Chlormenge zieht man von dem Gesammtchlor ab und berechnet das übrige Chlor als $NaCl$.

Eisenoxyd und Thonerde werden sehr selten in bestimmbaren Mengen vorkommen; sollte dies der Fall sein, so findet man sie in der vom unlöslichen Rückstande abfiltrirten salzsauren Lösung durch Zusatz von kohlensäurefreiem Ammoniak, also vor Fällung des Kalkes als Oxalat. Man wägt am besten Eisenoxyd und Thonerde gemeinschaftlich und bestimmt das Eisen für sich in einer besonderen, durch reines Zink reducirten Probe mittels Chamäleons.

Die Analyse von denaturirtem Salz, die in Sodafabriken selten vorkommen wird, ist bei Boeckmann, 3. Aufl., I, S. 294, beschrieben.

Analyse der Salzsoolen. Obwohl für die in diesem Bande zu beschreibenden Verfahren nur festes Salz in Verwendung kommt, und Salzsoolen nur für die im 3. Bande zu beschreibenden Verfahren von Wichtigkeit sind, so sei doch des Zusammenhanges wegen ihre Prüfung hier erwähnt. Man bestimmt darin natürlich zunächst das specifische Gewicht unter Beobachtung der Temperatur. Aus dem auf Normaltemperatur reducirten specifischen Gewichte kann man bei sehr reinen Soolen schon nach der Tabelle S. 4 den Gehalt an Kochsalz genügend genau ablesen, und wohl auch bei unreineren Soolen, deren Zusammensetzung ja bei derselben Herkunft nicht sehr zu wechseln pflegt, sich über die Gleichmäßigkeit des Gehaltes genügend unterrichten.

Bei genauer zu analysirenden Soolen bestimmt man Chlor, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia nach den oben erwähnten Methoden, eventuell auch Thonerde und Eisenoxyd. Die Berechnung auf $NaCl$, $CaSO_4$, $MgSO_4$ und $MgCl_2$ geschieht wie oben. Man vergleiche hierüber besonders auch die Bemerkungen von J. und S. Wiernik, deren directe Bestimmungsmethode für $MgCl_2$ an dem auf dem Wasserbade getrockneten Abdampfrückstande ausgeführt werden muß.

In den Soolen kommen Kalk, Magnesia und Eisen auch als Bicarbonate vor. Man untersucht auf diese in einer besonderen Probe, indem man 500 ccm in einer Porzellanschale bis auf $^1/_4$ oder $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens einkocht, den entstehenden Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure auflöst und darin Ca, Mg und Fe in bekannter Weise bestimmt. Man berechnet diese Salze als normale Carbonate ($CaCO_3$ ꝛc.) und zieht sie von den anderweitig gefundenen

Gesammtmengen ab. Für Betriebsanalysen genügt es, den wie oben durch Einkochen erhaltenen und ausgewaschenen Niederschlag auf dem Filter in Normalsalzsäure zu lösen, diese mit Normalnatron und Methylorange zurückzutitriren und für jedes Cubikcentimeter verbrauchter Normalsäure 0,050 g $CaCO_3$ in Rechnung zu stellen.

Analyse des Natriumsulfats.

Reines Sulfat soll vollkommen weiß sein, sich klar in Wasser lösen, neutral reagiren, mit Silbernitrat kein Chlor zeigen, mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaurem Natrium oder Ammonium, Ferrocyankalium keine Fällungen geben. Das technische Sulfat wird folgendermaßen geprüft. Man untersucht meist nur auf die fremden Bestandtheile und berechnet das reine Na_2SO_4 aus der Differenz. Wenn es sich nur um die Untersuchung für den eigenen Gebrauch (zu Soda) handelt, wo sie eigentlich nur eine Controlprobe für die Fabrikation ist, so genügt folgendes einfache Verfahren: man wägt 20 g Sulfat ab, löst es in 250 ccm warmem Wasser, nimmt mit einer Pipette 50 ccm heraus und neutralisirt nach Zusatz von Lackmustinctur oder Methylorange mit Normalnatron zur Bestimmung der „freien Säure", die man meist als SO_3 berechnet (wonach jedes Cubikcentimeter Normalnatron 1,00 Proc. „freier Säure" entspricht). In Wirklichkeit kann natürlich die „freie" Säure auch freie HCl, sowie die Hälfte der Schwefelsäure in $NaHSO_4$, ferner sauer reagirende Eisen- und Thonerdesalze bedeuten[1]). Man kann den Einfluß der letzteren Salze ganz vermeiden, indem man gar keinen Indicator braucht und Normalnatron zusetzt, bis die ersten Flocken eines bleibenden, sich beim Umschütteln nicht wieder auflösenden Niederschlages erscheinen, an welchem Punkte die wirklich freie Säure, sowie diejenige des $NaHSO_4$ gesättigt ist. Dies ist keine absolut genaue, aber für die Zwecke der Praxis ausreichende Methode.

Chlornatrium bestimmt man, indem man in der obigen Lösung nochmals 50 ccm herauspipettirt, mit genau derselben Menge Normalnatron versetzt, wie sie für die „freie Säure" verbraucht worden ist, einige Tropfen einer Lösung von gelbem Kaliumchromat zusetzt und mit Silbernitratlösung auf roth titrirt. Eine $^1/_{10}$-Normallösung von $AgNO_3$ zeigt dann pro ccm 0,146 Proc. NaCl; doch muß man immer 0,2 ccm als zu viel verbraucht abziehen. Man kann hier auch eine besondere Silberlösung anwenden, die im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthält und pro ccm 0,001 mg NaCl anzeigt.

Handelt es sich um eine Analyse für den Verkauf, so muß man etwas genauer verfahren. Man calcinirt 10 g in einer Porzellanschale unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat und wiegt zurück, wodurch man das Wasser + der freien Säure bestimmt. Letztere wird für sich allein in einer frischen uncalcinirten Probe wie oben bestimmt. Das calcinirte Sulfat wird in Wasser aufgelöst und filtrirt, der Rückstand gewogen, mit Salzsäure behandelt

[1]) Der Einfluß der letzteren Salze auf die Indicatoren in der Kälte ist unregelmäßig; bei ihrer geringen Menge kommt hierauf im vorliegenden Falle nicht viel an.

und das Eisen darin bestimmt (fast immer ohne Trennung von etwa vorhandenen geringen Mengen von Thonerde); das Uebrige wird als Sand verrechnet. In dem Filtrate wird dann noch das Chlor wie oben bestimmt; dann auch der Kalk durch Fällen mit Ammoniumoxalat.

Es ist jedoch vorzuziehen, das Calciniren ganz zu unterlassen und folgendermaßen zu verfahren: Man trocknet bei 100°, wobei keine Säure fortgeht, wägt, löst in Wasser, bestimmt das Gewicht des Rückstandes (Sand + etwas Eisenoxyd) und in der Lösung, welche auf ein bekanntes Volum gebracht wird, bestimmt man in verschiedenen Portionen freie Säure, Chlor, Kalk (als Gyps zu verrechnen), Eisen 2c. Dabei läuft man keine Gefahr, HCl auszutreiben. In manchen westenglischen Fabriken wird einfach 0,75 Proc. für Kieselsäure und Eisenoxyd gerechnet, dann freie Säure und unzersetztes NaCl bestimmt und der Rest als Na_2SO_4 angenommen; um den Kalkgehalt kümmert man sich nicht, was natürlich ganz unzuverlässig ist; schon bei Anwendung von Siedesalz kommt oft über ein Procent $CaSO_4$ vor, und bei Steinsalz noch mehr.

De Koninck (Revue universelle **35**, 366; **39**, 394; Stohmann-Kerl, 3. Aufl. 5, 298) wendet folgende Analysirmethode an: Er löst 50 g Sulfat auf und filtrirt in einen Literkolben; der Rückstand wird ausgewaschen und geglüht. Vom Filtrate, welches auf 1 Liter gebracht wird, werden 300 ccm zur Bestimmung der freien Säure durch Titriren mit Ammoniak gebraucht; man setzt davon zu, bis die durch Lackmus geröthete Flüssigkeit sich bläut und das Eisenhydroxyd sich niederzuschlagen beginnt; man setzt noch etwas mehr Lackmustinctur zu und wieder titrirte Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit eben röthlich wird. — Thonerde und Eisenoxyd werden bestimmt durch Zusatz von Chlor- oder Bromwasser zu 200 ccm-Lösung, Fällen durch Ammoniak, Filtriren 2c. Aus dem Filtrate wird durch Ammoniumoxalat der Kalk gefällt, nach dem Auswaschen und Glühen durch Schwefelsäure in Calciumsulfat verwandelt und als solches gewogen. Oder man kann alle drei zusammen bestimmen, ohne Abfiltriren der Thonerde und des Eisenoxydes, wobei nach dem Zusatze von Schwefelsäure und Glühen doch wieder Al_2O_3, Fe_2O_3 und $CaSO_4$ erhalten werden. — Das Chlornatrium wird wie gewöhnlich durch titrirtes Silbernitrat in 100 ccm mit Kaliumchromat als Indicator bestimmt, wobei durch Boraxlösung die Wirkung der freien Säure neutralisirt wird. — Die Wasserbestimmung durch Erhitzen auf 100° hält de Koninck für ungenau, weil einmal bei dieser Temperatur noch Wasser zurückgehalten wird, andererseits das Bisulfat schon auf das Kochsalz wirkt und Salzsäure entbindet; er bestimmt daher das Wasser indirect durch Erhitzen von 2 g Sulfat im bedeckten Platintiegel bis zum Schmelzen, wobei Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure fortgehen (Zusatz von Ammoniumcarbonat wäre dabei jedenfalls anzurathen), und zieht von dem Verluste erstens die „freie" Schwefelsäure ab und rechnet zweitens für jede 117 Thle. zersetztes Kochsalz (durch Auflösen und Titriren des noch vorhandenen Kochsalzes zu bestimmen), für welche 2 HCl = 73 Thle. entwichen, 25 Thle. noch zu, da dazu 98 Thle. H_2SO_4 verwendet worden sind, also auf 1 NaCl 0,214.

Isbert und Venator (Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 66) lösen etwa 2 g der Probe in wenig heißem Wasser, setzen etwas Ammoniak und Am-

moniumcarbonat hinzu, filtriren den Niederschlag ab, lösen denselben wieder in Salzsäure, fällen wie zuvor und waschen mit heißem Wasser; Filtrat und Waschwässer brauchen nicht über 100 ccm zu betragen. Im Niederschlage bleiben Unlösliches, Eisenoxyd, Thonerde, Calcium- und Magnesiumcarbonat. Die (direct in eine Platinschale abfiltrirte) Lösung, die sämmtliches Sulfat nebst Kochsalz und „freier Säure" (d. h. natürlich Ammoniumsulfat) enthält, wird auf dem Wasserbade mit Zusatz von ein wenig Schwefelsäure eingedampft, schwach geglüht, bis alles Ammoniaksalz verjagt ist, und gewogen. Von dem gefundenen Gewichte wird dasjenige des in der ursprünglichen Probe titrimetrisch gefundenen Chlornatriums, auf Na_2SO_4 berechnet, abgezogen, der Rest giebt das ursprünglich vorhanden gewesene Na_2SO_4.

Großmann (Chem. News. 1880, **41**, 114) löst 3,55 g Sulfat in einem 500 ccm Kolben auf, setzt 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Barythydrat zu, füllt bis zur Marke und schüttelt um. 250 ccm des klaren Theiles der Flüssigkeit werden in einen Kolben gebracht, 10 Minuten lang Kohlensäure durchgeleitet und zur Zersetzung des Bariumbicarbonats gekocht. Nach Abkühlung verdünnt man auf 500 ccm und filtrirt. 250 ccm des Filtrates (also $^1/_4$ der ursprünglichen Menge) wird dann mit Normalsäure titrirt. Da folgende Vorgänge eingetreten sind:

1. $Na_2SO_4 + (x+1)\,Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2\,NaOH + x\,Ba(OH)_2$,
2. $2\,NaOH + x\,Ba(OH)_2 + (x+1)\,CO_2 = Na_2CO_3 + x\,BaCO_3 + H_2O$,

so ist die Menge des schließlich durch Titration gefundenen Natriumcarbonats äquivalent mit der des ursprünglich vorhandenen Natriumsulfats. Man muß allerdings Correctionen für einen Gehalt des angewendeten Baryts an Bariumnitrat und für das Volum der Niederschläge u. s. w. machen, wodurch die Operation complicirt und unsicher wird; in der That findet Großmann einen ihm unerklärlichen constanten Fehler von 1,3 Proc., den er bei seinen Berechnungen dem gefundenen Resultate zuschlägt. Eine genauere Untersuchung dieser Methode wäre erwünscht, da sie die Annehmlichkeit hat, daß dabei nur die Schwefelsäure des Natrons, aber nicht die freie und mit Kalk, Eisen und Thonerde verbundene Schwefelsäure bestimmt wird, was die Werthbestimmung des Sulfats außerordentlich abkürzt.

Analyse des Bisulfats.

Mit diesem Namen (im Englischen mit „nitre-cake") bezeichnet man den Rückstand von der Salpetersäurefabrikation, der ein Gemenge von normalem und saurem Natriumsulfat in sehr wechselnden Verhältnissen ist. Für technische Zwecke bestimmt man darin meist nur den Gehalt an „freier" Schwefelsäure (d. h. der als wirkliches Bisulfat vorhandenen), um zu berechnen, wie viel Kochsalz man zur Neutralisirung derselben in der Sulfatpfanne (Cap. 4) braucht. Hierzu genügt die Titration einer größeren Durchschnittsprobe mit Normalsalzsäure ohne Anwendung einer Indication, bis eine gelbe Färbung oder Flocken eines Niederschlages auftreten. Daneben wird man manchmal den Eisengehalt und den, stets sehr geringen, Gehalt an Salpetersäure, letzteren mittelst des Nitrometers (Bd. I, S. 167), bestimmen.

Analyse der Salzsäure.

Die Bestimmung des Chlorwasserstoffs in der Salzsäure geschieht namentlich in der Technik häufig nur durch das Aräometer nach den Tabellen des specifischen Gewichtes (S. 36). Es ist aber dort schon darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Verunreinigungen der käuflichen Salzsäure oft sehr irrige Resultate der aräometrischen Gehaltsbestimmung hervorrufen, auch wenn man diese, wie es sich von selbst versteht, bei 15° vorgenommen oder auf diese Temperatur reducirt hat. Es ist daher in vielen Fällen eine directe Analyse nicht zu umgehen. Diese kann oft auf acidimetrischem Wege, d. h. durch Titriren mit Natronlauge, vorgenommen werden, ganz wie bei der Schwefelsäure (Bd. I, S. 150), worauf hier verwiesen werden soll. Doch geht dies nur an, wenn eine von Schwefelsäure so gut wie freie Säure vorliegt, oder aber, wenn ein mäßiger Gehalt an Schwefelsäure nichts schadet. Wenn diese Bedingungen nicht zutreffen, so muß eine directe Bestimmung des Chlorwasserstoffs mit Silbernitrat geschehen, entweder auf gewichtsanalytischem oder bequemer auf maßanalytischem Wege. Letzteres geschieht meist nach Neutralisation oder schwacher Uebersättigung mit Soda und Zusatz von ein wenig gelbem Kaliumchromat durch Titrirung mit Zehntelnormal-Silberlösung, wie es auf S. 78 beschrieben ist. Auch die Bestimmung des HCl durch Silberlösung kann noch unrichtige Ergebnisse liefern, wenn nämlich Metallchloride, etwa Chlornatrium oder Eisenchlorid, zugegen wären; doch dürfte dies namentlich bei ersterem kaum je, und auch bei letzterem nur sehr selten in irgend erheblicher Menge eintreten. Auch freies Chlor würde die obige Bestimmung beeinflussen; aber auch dieses ist sehr selten in erwähnenswerther Menge anwesend und ist dann leicht durch die im 3. Bande zu gebenden Methoden zu bestimmen. In Gegenwart von Nitraten giebt die Titrirmethode nicht ganz genaue Resultate, weil Silberchromat in Nitraten löslich ist.

Für rauchende Salzsäure geschieht die Abwägung am besten in der Bd. I, S. 795, Fig. 396, gezeigten „Kugelhahnpipette“ von Lunge und Rey.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen der Salzsäure können auf folgende Weise nachgewiesen und bestimmt werden.

Häufig enthält sie schweflige Säure, herrührend von einem Gehalt der Schwefelsäure daran, oder von der Wirkung der Schwefelsäure auf Eisen oder auf organische Substanz. Am einfachsten weist man die schweflige Säure mit Schwefelwasserstoff nach, mit dem sie eine weiße Trübung giebt; es muß jedoch für diese Reaction Chlor und Eisenchlorid abwesend sein. (In minimalen Mengen können diese neben SO_2 bestehen.) Auch giebt bei Gegenwart von schwefliger Säure Zinnchlorür einen gelblichen Niederschlag von SnS_2.

Quantitativ bestimmen kann man die schweflige Säure durch Titriren mit Jod oder Chamäleon, was aber bei Anwesenheit anderer Verunreinigungen unsichere Resultate geben kann. Man oxydirt dann besser durch die obigen Körper, oder auch durch reines Wasserstoffsuperoxyd, bestimmt die jetzt vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbarium und zieht die in einer anderen Probe direct gefundene Menge Schwefelsäure davon ab.

Schwefelsäure kommt als eine der häufigsten Verunreinigungen in der rohen Salzsäure vor; sie wird durch Chlorbarium nachgewiesen und bestimmt. Man muß übrigens hierbei darauf Rücksicht nehmen, daß Bariumsulfat in einem großen Ueberschuß von Salzsäure löslich ist, und daher diesen entweder durch reine Soda (nicht durch Ammoniak!) abstumpfen oder durch Eindampfung entfernen. Auch kann man eine Art colorimetrische Probe durch Vergleichung der durch $BaCl_2$ verursachten Trübung mit derjenigen in Säure von bestimmtem Schwefelsäuregehalt vornehmen. Für manche Zwecke ist eine völlig oder so gut wie völlig schwefelsäurefreie Salzsäure Bedürfniß, z. B. für die Wiederbelebung der Knochenkohle in den Zuckerfabriken; auch für das Abbeizen von Eisenblech zum Zwecke der Verzinkung soll über 1 Proc. SO_3 unangenehm und über $1^1/_2$ Proc. durchaus verwerflich sein (Rürup).

Zur schnellen, ungefähren Bestimmung der Schwefelsäure in Salzsäure wendet Rürup (Chem. Zeitung 1894, S. 225) folgendes Verfahren an, welches eine Ausbildung der oben erwähnten „colorimetrischen" Probe darstellt. Man fertigt sich unten geschlossene Glasröhrchen von 6 mm Weite an, die sich oben auf 15 mm erweitern und dann in einen etwas engeren, mit einem Gummistopfen verschließbaren Hals übergehen. Der cylindrische, 6 mm weite Theil ist 250 mm lang und wird mit einer entsprechenden Theilung wie folgt versehen. Man bereitet sich Säuren von bestimmtem Gehalt, indem man je 10 ccm reine Salzsäure mit 0,4, 0,6 u. s. w. bis zu 3 Proc. SO_3 versetzt, erhitzt jedes Muster zum Sieden, spült in die Röhrchen ein, neutralisirt beinahe mit concentrirtem Ammoniak, fällt mit heißer Chlorbariumlösung, schüttelt zwei Minuten und läßt den Niederschlag sich absetzen. An der Stelle des Röhrchens, bis zu der der Niederschlag reicht, macht man mit dem Schreibdiamanten eine Marke, welche gleich den Procentgehalt an SO_3 anzeigt. Hat man einmal die Röhrchen so graduirt, so benutzt man sie später genau wie bei der Graduirung, indem man 10 ccm der zu prüfenden Salzsäure mit verdünntem Ammoniak fast neutralisirt, zum Kochen erhitzt, in eines der Proberöhrchen gießt, 5 ccm gesättigte $BaCl_2$-lösung hinzusetzt, den Hals des Röhrchens mit einem Gummistopfen verschließt, heftig schüttelt und nach fünf Minuten das Volum des Niederschlags abliest. Natürlich kann diese Methode nur zur Betriebscontrole u. dergl. dienen; sie wird auf etwa 0,05 Proc. genau sein.

Chlor findet sich in der Salzsäure sehr gewöhnlich vor, namentlich bei einem Gehalte der zu ihrer Darstellung angewendeten Schwefelsäure an salpetriger Säure. Es wird erkannt durch eine jodkaliumhaltige Stärkelösung, welche dadurch gebläut wird; man muß sich jedoch vorher durch Zusatz von etwas reiner Säure (Salz- oder Schwefelsäure) zu dem Reagens überzeugen, daß es nicht schon durch Ansäuern allein gebläut wird, in Folge eines Gehaltes des Jodkaliums an Kaliumjodat. Noch sicherer ist es, da schon Eisenchlorid aus Jodkalium Jod frei macht, die Säure zu erwärmen und einen Streifen von Jodkalium-Stärkepapier in den Dampf zu halten. Ein sehr genaues Verfahren ist es, die Säure in eine Flasche zu bringen, die Luft durch einen Strom von Kohlensäure völlig zu verdrängen und mit einem Span völlig blanken Kupfers zu schütteln. Bei Gegenwart von Chlor nimmt die Säure Kupfer auf, das man darin z. B. durch

Ferrocyankalium leicht nachweisen kann. Le Roy (Bull. Soc. Chim. [3] 2, 279) verwendet zum Nachweis von freiem Chlor die Bläuung einer Diphenylaminlösung.

Brom und Jod können als Haloïdsäuren in der Salzsäure bei einem Gehalte des Kochsalzes daran vorkommen. Man erkennt sie durch Zusatz von ganz wenig Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform, welches alles Brom mit gelber, Jod mit violett-rother Farbe aufnimmt.

Eisenchlorid zeigt sich beim Abdampfen zur Trockne, neben Natron, Kalk, und anderen feuerbeständigen Stoffen, welche mechanisch bei der Glaubersalzdarstellung mit übergerissen werden, oder in dem Condensationswasser enthalten sind. Nach Stas verdichtet jedoch auch ganz reine Säure, welche beim Verdampfen in einer Platinretorte gar keinen Rückstand läßt, beim Abdampfen in offenen Gefäßen in der Luft befindliche Materien und läßt gelben, oft eisenhaltigen Rückstand. Die stark gelbe Farbe der rohen Salzsäure rührt häufig nicht oder nur zum geringsten Theile von Eisen, sondern von organischen Stoffen her. Erkannt wird das Eisen durch Schwefelammonium, Ferrocyankalium oder Rhodankalium, durch letztere beiden Reagentien jedoch nur im Zustande von Sesquichlorid. Bestimmt wird es bei Abwesenheit von Thonerde durch Fällen mit Ammoniak, bei Anwesenheit derselben durch Reduction mit reinem Zink, Zusatz von Mangansulfat und Titriren mit Chamäleon u. s. w.

Nach Venable (Fischer's Jahresb. 1887, S. 546) erkennt man das Eisen in Salzsäure am besten durch Mischen mit einer durch concentrirte Salzsäure blau gefärbten Kobaltnitratlösung, die schon bei Spuren von Eisen grün gefärbt wird.

Arsen ist sehr häufig in der Salzsäure, in Form von $AsCl_3$, herrührend von einem Arsengehalt der Schwefelsäure. Houzeau fand im Mittel 0,1 g $AsCl_3$ im Kilogramm käuflicher Salzsäure; Filhol und Lacassin 1,02 bis 5,007 g As_2O_3 (= 0,8 bis 4,28 As), Glénard 2,5 g As_2O_3; H. A. Smith 6,91 g As_2O_3 (= 5,18 As), Hjelt (bei Anwendung desselben Rohmaterials) in Pfannensäure von 23° B. 0,66, in Ofensäure von 20° 0,14 g As pro Liter. Erkannt wird es im Marsh'schen Apparate; ferner durch die Schwärzung eines Kupferstreifens nach Reinsch, oder durch einen braunen voluminösen Niederschlag mit Zinnchlorür (nach Bettendorf). Zu gleichzeitiger Prüfung auf schweflige und arsenige Säure setzt man nach Hilger (Wagner's Jahresb. f. 1875, S. 445) am besten Jodlösung zu; wird diese entfärbt, so ist entweder SO_2 oder As_2O_3 vorhanden; man setzt dann noch mehr Jodlösung bis zu einem Ueberschuß zu, gießt die Säure in ein Probirrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschließt das Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier in Folge der Bildung von AsH_3; wenn nicht, so prüft man dann die ursprüngliche Säure noch einmal auf SO_2, indem man erst die Schwefelsäure mit Chlorbarium ausfällt, dann Jodlösung zu der filtrirten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt, wo dann bei Gegenwart von SO_2 in der ursprünglichen Salzsäure eine neue Fällung von $BaSO_4$ entsteht.

Nach der Pharmakopöe-Commission wird diese Probe so ausgeführt: Man versetzt 3 ccm Salzsäure mit 6 ccm Wasser und fügt in einem 3 cm weiten

Probirrohre Jodlösung bis zur ganz schwachen Gelbfärbung, darauf einige Stückchen Zink zu, schiebt einen losen Baumwollpfropfen ein und verschließt die Oeffnung des Rohres mit einem Stück Filtrirpapier, das in der Mitte einen Tropfen concentrirter Silbernitratlösung (1 : 2) enthält. Weder sofort, noch nach 1/4 Stunde darf die mit Silbernitrat benetzte Stelle eine gelbe, beim Anfeuchten mit Wasser sofort schwarz werdende, noch eine von der Peripherie aus in braun bis schwarz übergehende Färbung annehmen. — Ein anderer Nachweis von Arsen ist folgender. Man überschichtet die Säure vorsichtig mit Schwefelwasserstoffwasser; dann darf weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Einstellen in heißes Wasser (für Arsensäure!) innerhalb einer Stunde ein gelber Ring an der Berührungsschicht entstehen. Empfindlichkeit 1/2000 Proc. As, bei verdünnter Salzsäure geringer.

Luckow (Zeitschr. f. anal. Chem. 1880, S. 1) zeigt, daß durch Elektrolyse das Arsen als dunkelbrauner bis schwarzer, graphitglänzender Niederschlag gefällt wird, der sich in Salzsäure selbst beim Erhitzen nicht löst, wohl aber in concentrirter Salpetersäure und in Natriumhypochlorit.

Ziegler (Fischer's Jahresb. 1880, S. 328) prüft Salzsäure zugleich auf As und SO_2, indem er das aus derselben mit Zink entwickelte Wasserstoffgas zunächst durch eine sehr verdünnte ammoniakalische Kupferlösung leitet, die den aus SO_2 gebildeten H_2S anzeigt, und darauf durch eine schwache Silberlösung, die den Arsenwasserstoff zerlegt.

Kretzschmar (Chem.-Ztg. 1891, S. 299) bestimmt das Arsen in Salzsäure wie folgt. Man sättigt sie nach Verdünnung annähernd mit Soda, versetzt mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium, übersättigt mit reiner Salzsäure, leitet unter Erhitzung auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff ein, wobei schon nach Stunden alles Arsen ausgefällt ist, und wäscht das Schwefelarsen aus. Dieses wird dann durch Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, und die schwach saure Lösung durch Ammoniak und Magnesiamixtur ausgefällt; der Niederschlag wird sehr gut ausgewaschen, auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft und das Magnesiumpyrosulfat schließlich zur Rothgluth erhitzt.

Für gewöhnlich wird das in dem „Taschenbuche für Sodafabrikation" beschriebene Verfahren genügen, wobei man zur Reduction des Arsenpentachlorids in der Salzsäure zuerst mit SO_2 behandelt, dann durch H_2S das As_2S_3 fällt, gut auswäscht, in Ammoniak löst, die Lösung in einem Glas- oder Porzellanschälchen verdunstet, das As_2S_3 bei 100° trocknet und wägt. 1 Thl. As_2S_3 entspricht 0,60975 As oder 0,80488 As_2O_3.

Schröder (Chem.-Ztg. 1885, S. 857) hat in als „rein" von Droguenhandlungen verkaufter Salzsäure, die nach seiner Ansicht als Nebenproduct bei der Fabrikation von Anilinfarbstoffen dargestellt worden war (?), so viel organische Substanz gefunden, daß sie einen fäulnißartigen Geruch besaß und bei großer Verdünnung noch Kaliumpermanganat sofort entfärbte.

Selen kommt sehr häufig in der Salzsäure vor, herstammend von selenhaltiger Schwefelsäure (vergl. z. B. Kienlen, Bull. Soc. Chim. 1882, p. 40),

stellung mit Soda selbst ist[1]). Man wird gewöhnlich gleich eine größere Menge, vielleicht 50 Liter, Normalsäure darstellen und sie in einem Säureballon aufbewahren. Es ist aber unbedingt zu verwerfen, wie dies öfters vorgeschrieben wird, diesen Ballon hoch aufzustellen und die Büretten mittelst eines Hebers daraus aufzufüllen; denn es verdampft immer etwas Wasser aus der Säure, das sich oben im Halse des Ballons wieder niederschlägt und den Titer der oberen Schichten zu schwach, den der unteren zu stark erscheinen läßt. Man soll also aus dem großen Ballon, nach gutem Umschwenken, kleinere, fünf bis höchstens zehn Liter haltende, dichtschließende Flaschen füllen, und diese jeden Tag vor dem Gebrauche durch Umschütteln wieder gut durchschütteln, worauf man auch die sonst recht bequemen Apparate zur Füllung der Büretten von unten, wie sie Fig. 12 zeigt, einrichten muß, indem man die Verbindungen bei *a* und *b* leicht beweglich macht.

Fig. 12.



Fig. 13.

Zur genaueren Ablesung sollte man sich stets des in Fig. 12 in natürlicher Größe gezeigten Kugelschwimmers bedienen, der vor dem alten Erdmann'schen Cylinderschwimmer so große Vorzüge hat, daß er diesen ganz verdrängen sollte.

Als Indicatoren kommen thatsächlich nur zwei in Betracht, Lackmus und Methylorange. Obwohl gut gereinigte Lackmustinctur (allerdings nicht die gewöhnliche, rohe) kaum weniger empfindlich als Methylorange ist, so hat sie (ebenso wie Phenolphtaleïn) den

[1]) Außer den unvermeidlichen Manipulationsfehlern, dem Rückhalt von anderen Bariumsalzen rc., kommt auch hierbei noch die Unsicherheit über das Atomgewicht des Bariums in Betracht; vergl. Richards, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1893, 3, 441.

doch ungemein großen Nachtheil, daß man im Kochen arbeiten und bis zu Ende kochen muß, sogar längere Zeit, um sicher alle Kohlensäure auszutreiben. Dies verursacht zunächst großen Zeitverlust; daneben aber auch Angriff der Glasgefäße, woraus recht große Ungenauigkeit entstehen kann, und was man jedenfalls durch Anwendung von Porzellanschalen vermeiden sollte. Bei Methylorange dagegen kann und muß man sogar in der Kälte arbeiten, ohne daß die Kohlensäure störend einwirkt und kann in einem Zuge fort-, oder mit beliebigen Unterbrechungen austitriren. Man nimmt als Endpunkt am besten den an, wo die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr rosa, sondern gelblich mit einem ganz schwachen Scheine von Roth, aber noch nicht rein gelb ist. Uebrigens ist es leichter, von gelb nach roth, als umgekehrt zu gehen. Ueber diesen „neutralen" Punkt wird man selbst bei $^1/_5$ normaler Säure bis auf einen kleinen Tropfen in Sicherheit sein, um so mehr bei $^1/_1$ Normalsäure. Selbstredend verfährt man bei der Titerstellung genau ebenso in Bezug auf diesen Punkt, wie beim späteren Arbeiten für die Praxis, und muß auch beim Titriren von Säuren mit Natronlauge genau auf diesen Punkt gehen. Wer die dazu nöthige Uebung des Auges noch nicht besitzt, wird sie durch Vergleichung mit einer daneben stehenden, normal gefärbten Lösung leicht erreichen können. Man verwende nie mehr von dem Indicator, als zu einer ganz schwach gelblichen Färbung der Sodalösung hinreicht, und setze lieber nachträglich noch einen Tropfen davon zu, während bei zu starkem Zusatze davon der Farbenübergang unbestimmt und eine Correctur nicht mehr möglich ist. Bei Gegenwart von Thonerde ist Methylorange nicht mehr genau (vergl. unten bei Aetznatron): doch kommt dies für calcinirte Soda als ganz unerheblich nicht in Betracht.

Die anderen vorgeschlagenen Indicatoren sind theils weit weniger empfindlich (z. B. das unbegreiflicherweise dafür empfohlene Aethylorange), theils wegen der Nothwendigkeit des Kochens ebenso unbequem wie Lackmus (z. B. Phenolphtaleïn). Durchaus zu warnen ist vor dem oft mit Methylorange verwechselten, recht wenig empfindlichen Tropaeolin OO.

In den meisten Fällen wird die Soda einfach „titrirt", d. h. mit Normalsäure und Methylorange oder einem anderen Indicator behandelt und die zur Sättigung verbrauchte Säure auf Na_2CO_3 berechnet, was man als Gesammt-Alkalinität bezeichnen kann. Soll aber eine vollständige Analyse der Soda gemacht werden, so verfährt man wie folgt.

Man löst genau 50 g in warmem Wasser, filtrirt und wäscht 1. den unlöslichen Rückstand aus, den man nach Befinden natürlich genauer untersuchen kann. Das Filtrat und die Waschwässer werden auf ein Liter gebracht und die Lösung zu den folgenden Bestimmungen benutzt.

2. 20 ccm der Lösung = 1 g der Soda werden mit Normalsalzsäure und Methylorange titrirt; dies zeigt die Gesammt-Alkalinität, und nach Abzug der den folgenden Bestimmungen drei bis fünf entsprechenden Mengen das wirklich vorhandene Natriumcarbonat. Hierbei ist nur noch Folgendes zu bemerken. Diese Bestimmung berücksichtigt nicht die Kieselsäure und Thonerde, deren Natronsalze durch die Normalsäure ebenfalls mit gesättigt werden; bei ganz genauen Analysen müßte man daher auch diese bestimmen und in Rechnung

bringen (vergl. weiter unten bei der Analyse der kaustischen Soda). Die Menge des Aetznatrons ist bei gut carbonisirter Leblancsoda sehr klein oder Null; bei Ammoniaksoda ist sogar ein wenig Bicarbonat vorhanden; hier fällt also Nr. 3 ganz fort. Auch diejenige des Schwefelnatriums ist meist verschwindend klein. Eher kommt bei Leblancsoda ein wenig Natriumsulfit vor, das nach Nr. 5 bestimmt wird; bei der Rechnung muß man berücksichtigen, daß der Farbenumschlag bei Methylorange genau dann eintritt, wenn das Na_2SO_3 in $NaHSO_3$ übergegangen ist, daß also jedem Mol. SO_2 nur $1/2$ Mol. H_2SO_4 oder 1 Mol. HCl entspricht; also zeigt 1 ccm Normalsalzsäure 0,064 g SO_2 oder 0,126 g Na_2SO_3 an.

3. **Aetznatron** bestimmt man durch Chlorbarium, indem man zu 20 ccm der nach Nr. 1 erhaltenen Lösung in einem 100 ccm-Kolben einen Ueberschuß von Chlorbarium (etwa 10 ccm einer 10 proc. Lösung) setzt, mit heißem Wasser bis zur Marke auffüllt, umschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettirt 50 ccm der klaren Flüssigkeit heraus und titrirt sie mit Normalsalzsäure und Methylorange. Man soll *nicht* filtriren, weil das Filtrirpapier eine merkliche Menge des Barytsalzes zurückhält. Jedes Cubikcentimeter der Normalsäure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g der Soda an; hierbei wird aber auch das Schwefelnatrium als Aetznatron berechnet. Diese Methode ist nicht *ganz* genau, aber für vorliegenden Zweck genügend. Vergl. über Bestimmung von NaOH neben Na_2CO_3 auch bei kaustischer Soda. Die Methode von *Dobbin* (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 829), die sich auf die *Neßler*'sche Reaction zwischen Quecksilberjodid und Ammoniak bei Gegenwart von Aetzkali gründet, ist nach meinen Versuchen nicht empfehlenswerth.

4. Zur Bestimmung von **Schwefelnatrium** verwendet man 100 ccm = 5 g Soda und titrirt nach *Lestelle* mittelst einer ammoniakalischen Silberlösung, die pro Cubikcentimeter 0,005 g Na_2S anzeigt. Um diese zu bereiten, löst man 13,845 g Feinsilber in reiner Salpetersäure, giebt 250 ccm Ammoniakflüssigkeit zu und verdünnt auf ein Liter. Man erhitzt die Sodalösung zum Sieden, setzt Ammoniak zu und tröpfelt die Silberlösung aus einer in $1/10$ ccm getheilten Bürette zu, so lange, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtrirt man gegen das Ende der Operation und titrirt das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jedes Cubikcentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 Proc. Na_2S in der Soda an.

5. **Schwefligsaures Natron.** Man säuert 100 ccm der Lauge = 5 g Soda mit Essigsäure an, setzt Stärkelösung zu und titrirt mit Jodlösung bis Blau. Eine Zehntelnormal-Jodlösung zeigt pro Cubikcentimeter 0,0063 g Na_2SO_3 oder hier 0,126 Proc.; eine Lösung von 3,256 g Jod im Liter zeigt pro Cubikcentimeter 0,001615 g Na_2SO_3, oder hier 0,0323 Proc. Hiervon muß man allerdings den Betrag von Nr. 4 abziehen, wobei man 1 ccm der Silberlösung = 1,3 ccm der Zehntelnormal-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

6. **Schwefelsaures Natron.** Man säuert 20 ccm der Lauge = 1 g Soda mit Salzsäure an, fällt mit Chlorbarium und wägt das $BaSO_4$, wovon 1,000 Th. = 0,6094 Thle. Na_2SO_4 ist. (Genaueres über verschiedene Methoden zur Bestimmung der einzelnen Schwefelverbindungen ist im 12. Capitel, bei der Analyse der Roherde, ausgeführt.)

7. Chlornatrium. Man neutralisirt 20 ccm der Lauge = 1 g Soda beinahe vollständig mit Salpetersäure (am besten, indem man aus einer Bürette genau so viel Normalsalpetersäure zusetzt, als man in Nr. 2 an Salzsäure gebraucht hatte); dann versetzt man mit gelbem Kaliumchromat und titrirt mit Zehntel-Silberlösung (S. 78). Jedes Cubikcentimeter derselben zeigt 0,00585 g NaCl.

8. Eisen. Man neutralisirt 100 ccm Lauge = 5 g Soda mit eisenfreier Schwefelsäure, reducirt durch eisenfreies Zink und titrirt mit Zwanzigstel-normal-Chamäleonlösung, wovon jedes Cubikcentimeter 0,0028 g Fe oder hier = 0,056 Proc. Eisen anzeigt.

Die commercielle Grädigkeit der Soda (ihr alkalimetrischer Titer) wird von allen drei Hauptindustriestaaten verschieden bezeichnet; von den Deutschen nach Procenten von Natriumcarbonat, von den Engländern nach Procenten von „wirklichem“ oder „nutzbarem“ Natron (Na_2O), von den Franzosen nach der auf willkürlicher Basis aufgestellten Probe von Descroizilles. Die Bezeichnung nach deutschen Graden erscheint bei gewöhnlicher Soda als die rationellste, da ja diese doch wesentlich ein Natriumcarbonat vorstellen soll; sie führt aber die Inconsequenz mit sich, daß auch die anderen, auf Probesäuren wirkenden Natriumverbindungen als kohlensaures Natrium aufgeführt werden. Wenn dies auch bei gewöhnlichem Sodasälz wenig ausmacht, so schlägt doch diese Bezeichnung ins Absurde um, wenn sie (wie in Deutschland üblich) auch auf kaustische Soda angewendet wird, wo man also nach Graden einer Substanz zählt, welche in der kaustischen Soda nur als Verunreinigung erscheint, und wo man bis auf mehr als 120 Grad kommen kann.

Entschieden rationeller ist die englische Bezeichnung nach Procenten von „nutzbarem Natron“ = Na_2O; unter nutzbarem Natron (available soda) versteht man eben alles, was auf Probesäure wirkt, weil in der Seifenfabrikation 2c. alles dieses ebenso wirkt wie Soda. In Frankreich nennt man diese Grade „Gay-Lussac'sche Grade“, benutzt sie aber nie in der Praxis. Das reine Natriumcarbonat enthält 58,49 Proc. nach englischer Berechnung; aber da eben das Na_2O ja auch (nach der alten Theorie) als Bestandtheil des Hydrates aufgefaßt wird, so ist es ganz richtig, daß man dieselben Grade auf Aetznatron anwendet. Wenn also der Engländer von einer Soda von 52 Proc. spricht, so besagt das nur, daß die von ihr neutralisirte Probesäure einer Quantität von 52 Hundertsteln des angewendeten Gewichtes an Na_2O entspricht, welches letztere aber als Carbonat, Silicat, Aluminat, Hydrat, ja auch als Sulfuret vorhanden sein kann. Man kann dann aber, und thut es oft genug, ausdrücklich hinzusetzen, daß 2 Proc. davon als kaustisches Natron (NaOH) zugegen sind. Umgekehrt bedeutet die Bezeichnung: kaustische Soda von 70 Proc., daß sie 70 Hundertsteln im Na_2O entspricht; das wäre = 90,3 Proc. NaOH, wenn nicht auch Natriumcarbonat vorhanden wäre, was freilich stets der Fall ist.

Es hat sich aber leider in diese sonst so rationelle englische Bezeichnung in der Praxis ein Irrthum eingeschlichen, dessen Verbannung bis jetzt noch nicht gelungen ist. Man hat nämlich (es fragt sich, ob anfangs bewußter- oder nur irrigermaßen) in den Fabriken das Aequivalent des Natrons nicht = 31, was es wirklich ist, sondern = 32 angenommen und die Probesäuren danach gestellt.

Man bekommt folglich eine zu hohe Procentigkeit heraus, die nicht dem wirklichen Procentgehalt an Na_2O entspricht. Dabei hatte sich nun noch eine weitere Verschiedenheit des Handelsgebrauches zwischen dem Tyne und Lancashire (Liverpool) herausgebildet. Am Tyne ging man von dem Aequivalent des Natriumcarbonats aus, welches man, statt 53, mit 54 annahm, und man stellte also die Probesäure so, daß 1 Liter derselben 54 g reines Na_2CO_3 sättigte. Chemisch reines Na_2CO_3 wird daher mit dieser Probesäure $^{32}/_{54}$ = 59,26 Grad anzeigen, statt 58,49 Proc., also 0,77 Proc. zu viel. Jede solche Gradangabe zeigt also um 1,316 Proc. ihres eigenen Betrages zu viel; 50 wirkliche Na_2O zeigen z. B. 50 + 50 × 0,0136 = 50,66 englische Grade, wie sie am Tyne und auch von den anständigeren Handelsanalytikern in ganz England berechnet werden.

In Liverpool hatte sich eine noch schlimmere Praxis festgestellt. Man räsonnirte dort einfach: „weil das „alte“ Aequivalent des reinen Natriumcarbonats um $^1/_{54}$ größer als das „neue“ ist, so brauchen wir nur unsere, nach dem wirklichen Aequivalent gefundenen Procentzahlen um $^1/_{54}$ zu vergrößern, um die Handelsgrädigkeit zu erhalten; wir nennen also z. B. 53 Proc. wirkliche Na_2O hier 54.“ Hier liegt ein Trugschluß zu Grunde, denn auch das Na_2O in dem Na_2CO_3 muß ja im Aequivalente steigen; nach Tyne-Graden, welche darauf Rücksicht nehmen, ist 53 Na_2O nur = 53,70 Grad. Ja manche „Chemiker“ gingen in Lancashire noch weiter und sagten: da das „alte“ Aequivalent des Natrons um $^1/_{31}$ größer ist als das „neue“, so setzen wir zu jedem wirklichen Procent noch $^1/_{31}$ dazu, um die Handelsgrädigkeit zu bekommen. Hier wird also z. B. 50 Proc. Na_2O zu 50 + 50 × $^1/_{31}$ = 51,6 Graden werden! Selbst damit waren Einzelne noch nicht zufrieden; namentlich eine bei den chemischen Fabriken jenes Districtes selbstverständlich sehr beliebte Firma von Liverpooler Handelsanalytikern gab manchmal zwei bis drei Grad mehr an, als die wirkliche Stärke, trotzdem dieser Uebelstand schon öfters aufgedeckt worden ist (siehe Chemical News, vol. 32, p. 267, 280, 302; vol. 33, p. 8, 17, 31, 40). Die neuerdings von verschiedenen Interessenten versuchte Rechtfertigung der obigen Praxis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 17, 19, 63, 214, 311) dürfte in allen übrigen Kreisen sehr wenig überzeugend gewirkt haben.

Die durch Verschmelzung der meisten englischen Sodafabriken im Jahre 1891 gebildete United Alkali Company soll nicht mehr die Liverpooler, sondern nur noch die Newcastler und die Gay-Lussac'schen Grade anwenden.

Wohl die wenigst rationelle aller Bezeichnungsweisen ist die in Frankreich allgemein übliche nach Graden von Descroizilles. Diese zeigen an, wie viele Gewichtstheile Schwefelsäuremonohydrat, SO_4H_2, durch 100 Gewichtstheile der angewendeten Substanz gesättigt werden, also eine völlig willkürliche Einheit. Da die Aequivalente von Na_2CO_3 und SO_4H_2 sich zu einander verhalten wie 53 : 49, so müssen 100 reines Natriumcarbonat 92,45 SO_4H_2 erfordern, oder ebenso viele Grade Descroizilles zeigen. Das Einzige, was sich für diese irrationelle Bezeichnungsweise sagen läßt, ist, daß sie ohne Verletzung der Consequenz auch auf Aetznatron &c. anwendbar ist; diesen Vorzug theilen jedoch die richtigen englischen Grade von Na_2O, welche die Franzosen Gay-Lussac'sche Grade nennen, mit den Descroizilles'schen. Nur das haben diese letzteren für sich, daß sie

auf Potasche, Baryt rc. ebenso anwendbar sind, und alkalimetrische Aequivalente von Soda und Potasche mit einem Blick deutlich machen; doch ist dies ein für die Praxis sehr selten in Betracht kommender Punkt.

Zur Vermeidung der umständlichen Umrechnung der verschiedenen Grade in einander kann man folgende Tabelle anwenden, die ich auch für NaOH berechnet habe, was für die Analyse von kaustischer Soda (s. u.) von Wichtigkeit ist.

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proc. NaOH	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proc. NaOH
0,5	0,85	0,51	0,79	0,65	18	30,78	18,23	28,45	23,22
1	1,71	1,01	1,58	1,29	18,5	31,63	18,74	29,24	23,87
1,5	2,56	1,52	2,37	1,94	19	32,49	19,25	30,03	24,51
2	3,42	2,03	3,16	2,58	19,5	33,34	19,76	30,82	25,16
2,5	4,27	2,54	3,95	3,23	20	34,20	20,26	31,61	25,80
3	5,13	3,04	4,74	3,87	20,5	35,05	20,77	32,40	26,45
3,5	5,98	3,55	5,53	4,52	21	35,91	21,27	33,19	27,09
4	6,84	4,05	6,32	5,16	21,5	36,76	21,78	33,98	27,74
4,5	7,69	4,56	7,11	5,81	22	37,62	22,29	34,77	28,38
5	8,55	5,06	7,90	6,45	22,5	38,47	22,80	35,56	29,03
5,5	9,40	5,57	8,69	7,10	23	39,33	23,30	36,35	29,67
6	10,26	6,08	9,48	7,74	23,5	40,18	23,81	37,14	30,32
6,5	11,11	6,59	10,27	8,39	24	41,04	24,31	37,93	30,96
7	11,97	7,09	11,06	9,03	24,5	41,89	24,82	38,72	31,61
7,5	12,82	7,60	11,85	9,68	25	42,75	25,32	39,51	32,25
8	13,68	8,10	12,64	10,32	25,5	43,60	25,83	40,30	32,90
8,5	14,53	8,61	13,43	10,97	26	44,46	26,34	41,09	33,54
9	15,39	9,12	14,22	11,61	26,5	45,31	26,85	41,88	34,19
9,5	16,24	9,63	15,01	12,26	27	46,17	27,35	42,67	34,83
10	17,10	10,13	15,81	12,99	27,5	47,02	27,86	43,46	35,48
10,5	17,95	10,64	16,60	13,55	28	47,88	28,36	44,25	36,12
11	18,81	11,14	17,39	14,19	28,5	48,73	28,37	45,04	36,77
11,5	19,66	11,65	18,18	14,84	29	49,59	29,38	45,83	37,41
12	20,52	12,17	18,97	15,48	29,5	50,44	29,89	46,62	38,06
12,5	21,37	12,68	19,76	16,13	30	51,29	30,39	47,42	38,70
13	22,23	13,17	20,55	16,77	30,5	52,14	30,90	48,21	39,35
13,5	23,08	13,68	21,34	17,32	31	53,00	31,41	49,00	40,00
14	23,94	14,18	22,13	18,06	31,5	53,85	31,91	49,79	40,65
14,5	24,79	14,69	22,92	18,71	32	54,71	32,42	50,88	41,29
15	25,65	15,19	23,71	19,35	32,5	55,56	32,92	51,37	41,94
15,5	26,50	15,70	24,50	20,00	33	56,42	33,43	52,16	42,58
16	27,36	16,21	25,29	20,64	33,5	57,27	33,94	52,95	43,23
16,5	28,21	16,73	26,08	21,29	34	58,13	34,44	53,74	43,87
17	29,07	17,22	26,87	21,93	34.5	58,98	34,95	54,53	44,52
17,5	29,92	17,73	27,66	22,58	35	59,84	35,46	55,32	45,16

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proc. NaOH	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proc. NaOH
35,5	60,69	35,96	56,11	45,81	57	97,45	57,75	90,10	73,54
36	61,55	36,47	56,90	46,45	57,5	98,31	58,26	90,89	74,19
36,5	62,40	36,98	57,69	47,10	58	99,16	58,76	91,68	74,83
37	63,26	37,48	58,48	47,74	58,5	100,02	59,27	92,47	75,48
37,5	64,11	37,98	59,27	48,39	59	100,87	59,77	93,26	76,12
38	64,97	38,50	60,06	49,03	59,5	101,73	60,28	94,05	76,77
38,5	65,82	39,00	60,85	49,68	60	102,58	60,79	94,84	77,40
39	66,68	39,51	61,64	50,32	60,5	103,44	61,30	95,63	78,05
39,5	67,53	40,02	62,43	50,97	61	104,30	61,80	96,42	78,70
40	68,39	40,52	63,22	51,60	61,5	105,15	62,31	97,21	79,35
40,5	69,24	41,03	64,01	52,25	62	106,01	62,82	98,00	80,00
41	70,10	41,54	64,81	52,90	62,5	106,86	63,32	98,79	80,65
41,5	70,95	42,04	65,60	53,55	63	107,72	63,83	99,58	81,29
42	71,81	42,55	66,39	54,19	63,5	108,57	64,33	100,37	81,94
42,5	72,66	43,06	67,18	54,84	64	109,43	64,84	101,16	82,58
43	73,52	43,57	67,97	55,48	64,5	110,28	65,35	101,95	83,23
43,5	74,37	44,07	68,76	56,13	65	111,14	65,85	102,74	83,87
44	75,23	44,58	69,55	56,77	65,5	111,99	66,36	103,53	84,52
44,5	76,08	45,08	70,34	57,32	66	112,85	66,87	104,32	85,16
45	76,94	45,59	71,13	58,06	66,5	113,70	67,37	105,11	85,81
45,5	77,80	46,10	71,92	58,71	67	114,56	67,88	105,90	86,45
46	78,66	46,60	72,71	59,35	67,5	115,41	68,39	106,69	87,10
46,5	79,51	47,11	73,50	60,00	68	116,27	68,89	107,48	87,74
47	80,37	47,62	74,29	60,64	68,5	117,12	69,40	108,27	88,39
47,5	81,22	48,12	75,08	61,29	69	117,98	69,91	109,06	89,03
48	82,07	48,63	75,87	61,93	69,5	118,83	70,41	109,85	89,67
48,5	82,93	49,14	76,66	62,58	70	119,69	70,92	110,64	90,30
49	83,78	49,64	77,45	63,22	70,5	120,53	71,43	111,43	90,95
49,5	84,64	50,15	78,24	63,87	71	121,39	71,93	112,23	91,60
50	85,48	50,66	79,03	64,50	71,5	122,24	72,44	113,02	92,25
50,5	86,34	51,16	79,82	65,15	72	123,10	72,95	113,81	92,90
51	87,19	51,67	80,61	65,80	72,5	123,95	73,45	114,60	93,55
51,5	88,05	52,18	81,40	66,45	73	124,81	73,96	115,39	94,19
52	88,90	52,68	82,19	67,09	73,5	125,66	74,47	116,18	94,84
52,5	89,76	53,19	82,98	67,74	74	126,52	74,97	116,97	95,48
53	90,61	53,70	83,77	68,38	74,5	127,37	75,48	117,76	96,13
53,5	91,47	54,20	84,56	69,03	75	128,23	75,99	118,55	96,77
54	92,32	54,71	85,35	69,67	75,5	129,08	76,49	119,34	97,32
54,5	93,18	55,22	86,14	70,32	76	129,94	77,00	120,13	98,06
55	94,03	55,72	86,93	70,96	76,5	130,79	77,51	120,92	98,71
55,5	94,89	56,23	87,72	71,61	77	131,65	78,01	121,71	99,35
56	95,74	56,74	88,52	72,25	77,5	132,50	78,52	122,50	100,00
56,5	96,60	57,24	89,31	72,90					

Dichte der Soda. Je nach ihrer Darstellung besitzt die Soda eine sehr verschiedene Dichte, wenn auch ihr wirkliches specifisches Gewicht, d. h. bei Ausfüllung aller Poren, immer das gleiche bleibt. Für die Praxis kommt aber nicht das letztere, sondern nur die Dichte in Betracht, d. h. der Raum, den ein bestimmtes Gewicht der Soda einnimmt. Dies ist in zweierlei Beziehung von großer Wichtigkeit. Erstens braucht die Soda um so weniger Fässer zur Verpackung, je dichter sie ist, und zahlt auch beim Schiffstransport, wo nur der Raum maßgebend ist, für das gleiche Gewicht weniger Fracht, als voluminösere Soda. Zweitens verhält sich bei Schmelz- und Glühprocessen, z. B. in der Glas- und Ultramarinfabrikation, eine dichtere Soda vortheilhafter, als eine voluminöse; man kann in denselben Glühraum mehr von der ersteren hineinbringen, und erspart nicht allein hierdurch bei den betreffenden Operationen an Zeit und Brennmaterial, sondern auch dadurch, daß das dichtere Material die Wärme besser leitet, und die Erhitzung schneller und gründlicher von Statten geht.

Zur Prüfung auf die Dichte schreibt Böckmann (3. Aufl. 1, S. 386) vor, ein dickwandiges, so genau wie möglich 100 ccm fassendes Glas (z. B. zu erhalten durch Absprengen aus einem Präparatenglase und Abschleifen des oberen Randes) genau auszumessen und im leeren Zustande abzuwägen. Einfacher und sicherer wäre es jedenfalls, sich einen passenden Blechcylinder machen zu lassen. Man trägt dann die zu untersuchende Soda nicht auf einmal, sondern in etwa sechs einzelnen Portionen ein, indem man jedesmal das Gefäß längere Zeit auf den Tisch aufstößt, um die Soda ganz fest zu rütteln, so lange, bis man mit dem Fingernagel keinen Eindruck mehr hervorbringen kann. Zuletzt streicht man den Ueberschuß mit einer Glasplatte ab und wägt auf einer 0,1 g anzeigenden Wage aus. Die erhaltenen cubischen Gewichtszahlen stimmen bis auf $\pm$ 0,02 überein. Eine „leichte“ Soda hat ein cubisches Gewicht von 0,8 bis 1,0, eine mittelschwere 1,0 bis 1,25, schwere 1,25 bis 1,50.

Nach Böckmann (3. Aufl. 1, 395) verlangt man heute, daß eine gute Soda nicht über 0,4 Proc. in Wasser Unlösliches und über 0,1 Proc. in Salzsäure Unlösliches, auch nicht über 0,02 Proc. Eisenoxyd habe. Ammoniaksoda geht noch bedeutend darunter. An Sulfat enthält gute Leblancsoda $^1/_2$ bis 1 Proc., Ammoniaksoda unter 0,1 Proc., an Chlornatrium die erstere $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc., die letztere $^1/_2$ bis $2^1/_2$ Proc.

Analyse der kaustischen Soda.

Schon das Musterziehen ist hier eine keineswegs einfache Aufgabe. Leicht genug ist es, wenn man die Proben aus dem Schmelzkessel nimmt, obwohl auch hier zu beachten ist, daß die Schmelze oben, mitten und unten im Kessel keineswegs gleich zusammengesetzt ist; man muß also die Probe aus dem mittleren Theile des Kessels entnehmen, oder noch besser mehrere, zu verschiedenen Zeiten während des Ausschöpfens genommene Proben zusammenmischen.

Für die Verkaufsmuster muß man beachten, daß die Zusammensetzung der Masse innerhalb einer Trommel nicht ganz gleichförmig ist; eine Einigung darüber, von welchem Theile der Trommel man das Muster entnehmen soll, giebt es nicht,

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proc. NaOH	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proc. NaOH
35,5	60,69	35,96	56,11	45,81	57	97,45	57,75	90,10	73,54
36	61,55	36,47	56,90	46,45	57,5	98,31	58,26	90,89	74,19
36,5	62,40	36,98	57,69	47,10	58	99,16	58,76	91,68	74,83
37	63,26	37,48	58,48	47,74	58,5	100,02	59,27	92,47	75,48
37,5	64,11	37,98	59,27	48,39	59	100,87	59,77	93,26	76,12
38	64,97	38,50	60,06	49,03	59,5	101,73	60,28	94,05	76,77
38,5	65,82	39,00	60,85	49,68	60	102,58	60,79	94,84	77,40
39	66,68	39,51	61,64	50,32	60,5	103,44	61,30	95,63	78,05
39,5	67,53	40,02	62,43	50,97	61	104,30	61,80	96,42	78,70
40	68,39	40,52	63,22	51,60	61,5	105,15	62,31	97,21	79,35
40,5	69,24	41,03	64,01	52,25	62	106,01	62,82	98,00	80,00
41	70,10	41,54	64,81	52,90	62,5	106,86	63,32	98,79	80,65
41,5	70,95	42,04	65,60	53,55	63	107,72	63,83	99,58	81,29
42	71,81	42,55	66,39	54,19	63,5	108,57	64,33	100,37	81,94
42,5	72,66	43,06	67,18	54,84	64	109,43	64,84	101,16	82,58
43	73,52	43,57	67,97	55,48	64,5	110,28	65,35	101,95	83,23
43,5	74,37	44,07	68,76	56,13	65	111,14	65,85	102,74	83,87
44	75,23	44,58	69,55	56,77	65,5	111,99	66,36	103,53	84,52
44,5	76,08	45,08	70,34	57,32	66	112,85	66,87	104,32	85,16
45	76,94	45,59	71,13	58,06	66,5	113,70	67,37	105,11	85,81
45,5	77,80	46,10	71,92	58,71	67	114,56	67,88	105,90	86,45
46	78,66	46,60	72,71	59,35	67,5	115,41	68,39	106,69	87,10
46,5	79,51	47,11	73,50	60,00	68	116,27	68,89	107,48	87,74
47	80,37	47,62	74,29	60,64	68,5	117,12	69,40	108,27	88,39
47,5	81,22	48,12	75,08	61,29	69	117,98	69,91	109,06	89,03
48	82,07	48,63	75,87	61,93	69,5	118,83	70,41	109,85	89,67
48,5	82,93	49,14	76,66	62,58	70	119,69	70,92	110,64	90,30
49	83,78	49,64	77,45	63,22	70,5	120,53	71,43	111,43	90,95
49,5	84,64	50,15	78,24	63,87	71	121,39	71,93	112,23	91,60
50	85,48	50,66	79,03	64,50	71,5	122,24	72,44	113,02	92,25
50,5	86,34	51,16	79,82	65,15	72	123,10	72,95	113,81	92,90
51	87,19	51,67	80,61	65,80	72,5	123,95	73,45	114,60	93,55
51,5	88,05	52,18	81,40	66,45	73	124,81	73,96	115,39	94,19
52	88,90	52,68	82,19	67,09	73,5	125,66	74,47	116,18	94,84
52,5	89,76	53,19	82,98	67,74	74	126,52	74,97	116,97	95,48
53	90,61	53,70	83,77	68,38	74,5	127,37	75,48	117,76	96,13
53,5	91,47	54,20	84,56	69,03	75	128,23	75,99	118,55	96,77
54	92,32	54,71	85,35	69,67	75,5	129,08	76,49	119,34	97,32
54,5	93,18	55,22	86,14	70,32	76	129,94	77,00	120,13	98,06
55	94,03	55,72	86,93	70,96	76,5	130,79	77,51	120,92	98,71
55,5	94,89	56,23	87,72	71,61	77	131,65	78,01	121,71	99,35
56	95,74	56,74	88,52	72,25	77,5	132,50	78,52	122,50	100,00
56,5	96,60	57,24	89,31	72,90					

Dichte der Soda. Je nach ihrer Darstellung besitzt die Soda eine sehr verschiedene Dichte, wenn auch ihr wirkliches specifisches Gewicht, d. h. bei Ausfüllung aller Poren, immer das gleiche bleibt. Für die Praxis kommt aber nicht das letztere, sondern nur die Dichte in Betracht, d. h. der Raum, den ein bestimmtes Gewicht der Soda einnimmt. Dies ist in zweierlei Beziehung von großer Wichtigkeit. Erstens braucht die Soda um so weniger Fässer zur Verpackung, je dichter sie ist, und zahlt auch beim Schiffstransport, wo nur der Raum maßgebend ist, für das gleiche Gewicht weniger Fracht, als voluminösere Soda. Zweitens verhält sich bei Schmelz- und Glühprocessen, z. B. in der Glas- und Ultramarinfabrikation, eine dichtere Soda vortheilhafter, als eine voluminöse; man kann in denselben Glühraum mehr von der ersteren hineinbringen, und erspart nicht allein hierdurch bei den betreffenden Operationen an Zeit und Brennmaterial, sondern auch dadurch, daß das dichtere Material die Wärme besser leitet, und die Erhitzung schneller und gründlicher von Statten geht.

Zur Prüfung auf die Dichte schreibt Böckmann (3. Aufl. **1**, S. 386) vor, ein dickwandiges, so genau wie möglich 100 ccm fassendes Glas (z. B. zu erhalten durch Absprengen aus einem Präparatenglase und Abschleifen des oberen Randes) genau auszumessen und im leeren Zustande abzuwägen. Einfacher und sicherer wäre es jedenfalls, sich einen passenden Blechcylinder machen zu lassen. Man trägt dann die zu untersuchende Soda nicht auf einmal, sondern in etwa sechs einzelnen Portionen ein, indem man jedesmal das Gefäß längere Zeit auf den Tisch aufstößt, um die Soda ganz fest zu rütteln, so lange, bis man mit dem Fingernagel keinen Eindruck mehr hervorbringen kann. Zuletzt streicht man den Ueberschuß mit einer Glasplatte ab und wägt auf einer 0,1 g anzeigenden Wage aus. Die erhaltenen cubischen Gewichtszahlen stimmen bis auf $\pm$ 0,02 überein. Eine „leichte“ Soda hat ein cubisches Gewicht von 0,8 bis 1,0, eine mittelschwere 1,0 bis 1,25, schwere 1,25 bis 1,50.

Nach Böckmann (3. Aufl. **1**, 395) verlangt man heute, daß eine gute Soda nicht über 0,4 Proc. in Wasser Unlösliches und über 0,1 Proc. in Salzsäure Unlösliches, auch nicht über 0,02 Proc. Eisenoxyd habe. Ammoniaksoda geht noch bedeutend darunter. An Sulfat enthält gute Leblancsoda $^1/_2$ bis 1 Proc., Ammoniaksoda unter 0,1 Proc., an Chlornatrium die erstere $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc., die letztere $^1/_2$ bis $2^1/_2$ Proc.

Analyse der kaustischen Soda.

Schon das Musterziehen ist hier eine keineswegs einfache Aufgabe. Leicht genug ist es, wenn man die Proben aus dem Schmelzkessel nimmt, obwohl auch hier zu beachten ist, daß die Schmelze oben, mitten und unten im Kessel keineswegs gleich zusammengesetzt ist; man muß also die Probe aus dem mittleren Theile des Kessels entnehmen, oder noch besser mehrere, zu verschiedenen Zeiten während des Ausschöpfens genommene Proben zusammenmischen.

Für die Verkaufsmuster muß man beachten, daß die Zusammensetzung der Masse innerhalb einer Trommel nicht ganz gleichförmig ist; eine Einigung darüber, von welchem Theile der Trommel man das Muster entnehmen soll, giebt es nicht,

und man kann nur vorschreiben, das Muster an möglichst vielen Stellen zu entnehmen und so gut wie möglich die schnell zerkleinerten Stücke zu vermengen.

Vor dem Abwägen zur Analyse muß jedes einzelne Stück recht schnell von der äußeren, blinden, schon veränderten Kruste durch Abschaben befreit werden; dann löst man ungefähr 50 g zu einem Liter und pipettirt für jede Probe immer 50 ccm = ungefähr $2^1/_2$ g heraus.

Selbstverständlich wird zuerst der Gesammttiter mit Normalsäure bestimmt, ganz wie bei einer Sodaanalyse. Hier ist aber zu beachten, daß dann auch kohlensaures Natron, kieselsaures Natron und Natriumaluminat mitgerechnet werden, wenn man mit Methylorange arbeitet. Da das Natriumsilicat und Natriumaluminat für die allermeisten Verwendungen des Aetznatrons ganz denselben Werth wie das Natriumhydroxyd selbst haben, und da ihre Menge in gewöhnlicher kaustischer Soda noch dazu äußerst gering ist (zusammen selten über $^1/_4$ Proc.), braucht man bei dieser keine Rücksicht auf diese Körper zu nehmen, wohl aber bei dem rothen Bodensatz, der manchmal 2 Proc. Al_2O_3 enthält. Man muß nämlich bedenken, daß der Umschlag der Farbe bei Methylorange erst erfolgt, wenn nicht nur das Na_2O des Natriumaluminats, sondern auch das Al_2O_3 mit Säure verbunden ist[1]). Es ist also bei der Titrirung von rothem Bodensatz nicht Methylorange, sondern Phenolphtaleïn, Lackmus oder Lackmoid anzuwenden, und zwar in der Hitze, um auch das Natriumcarbonat vollständig mitzubestimmen. Daß jedoch bei gewöhnlicher kaustischer Soda, also in allen Sorten außer dem „Bodensatz", die Thonerde keinen merklichen Fehler macht, und daß man daher für die Titrirung derselben unbedenklich Methylorange anwenden kann, wird von Watson, dem Chemiker der größten Fabrik von kaustischer Soda in der Welt, bestätigt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 1107).

Von großer Wichtigkeit ist in der kaustischen Soda die Bestimmung des Natriumcarbonats, da dieses für gewisse Verwendungen (z. B. bei der Alizarinschmelze) nicht nur unnütz, sondern geradezu schädlich ist. In Deutschland wird deshalb bei Berechnung des Stärkegrades das Na_2CO_3 nicht mit eingerechnet, während dies in England allerdings geschieht, wodurch die gleiche kaustische Soda nach englischer Bewerthung um mehrere Grade höher als nach deutscher erscheint. Die oben S. 90 beschriebene Chlorbarium-Methode ist für diesen Fall nicht genau genug, da der bei ihr vorhandene Fehler einer Zurückhaltung von Barytsalz durch das Filtrirpapier, oder auf anderem Wege, sich ganz auf das Carbonat wirft und den Gehalt an diesem unter Umständen doppelt so hoch erscheinen lassen kann, als er wirklich ist.

Weit besser, und für den gewöhnlichen Tagesgebrauch genügend zuverlässig ist folgende Methode, die sich durch außerordentlich große Schnelligkeit der Ausführung empfiehlt (publicirt von P. Hart, Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 347, von mir schon lange vorher als selbstverständlich angewendet). Man titrirt die Lösung der kaustischen Soda in der Kälte zuerst mit Salzsäure und

---

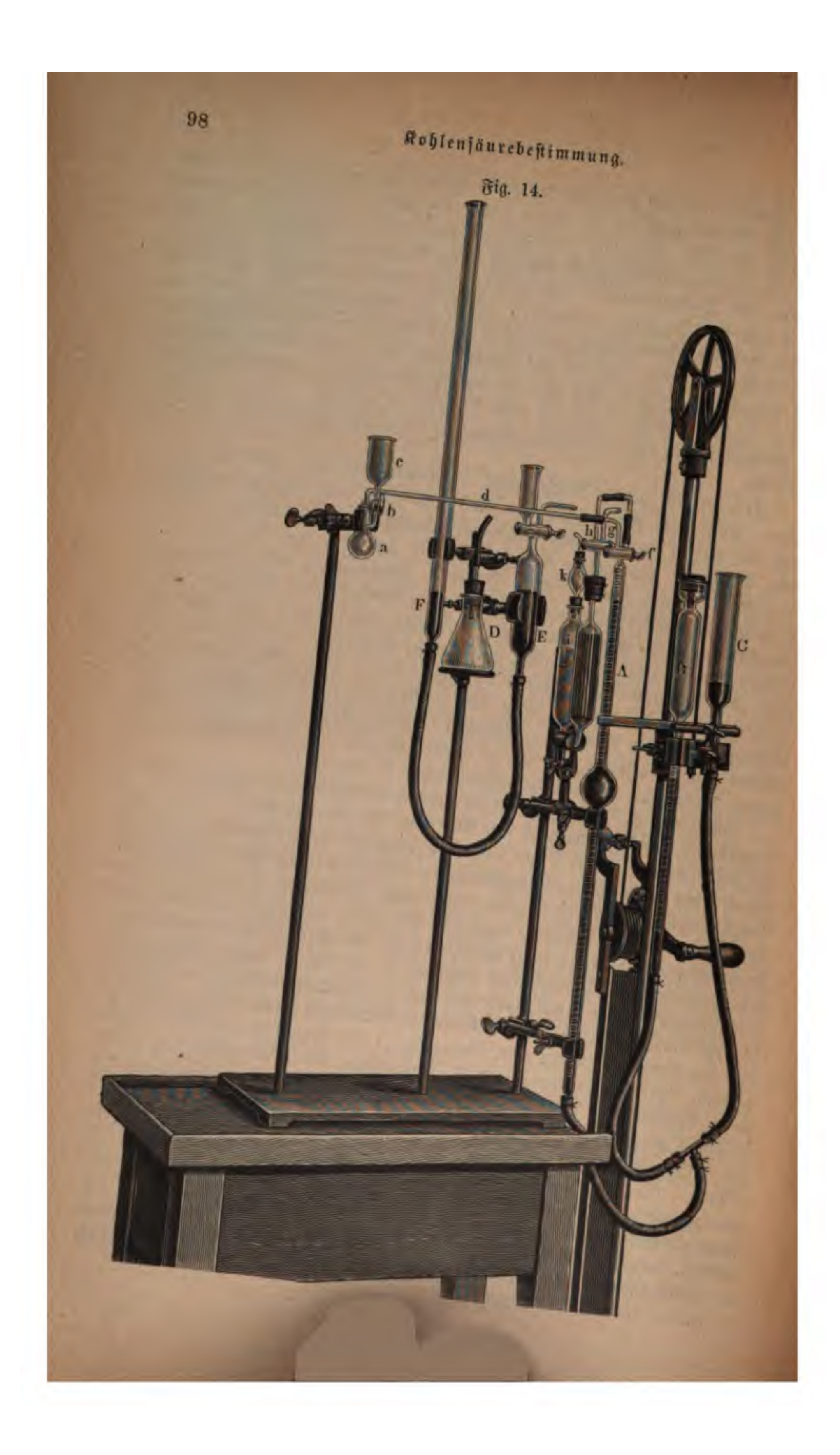
[1]) Daß hierbei die Thonerde in $Al_2(SO_4)_3$ oder $AlCl_3$ übergeht, ist von mir entgegen dem Widerspruche von Croß und Bevan in bestimmtester Weise nachgewiesen worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 293, 298; 1891, S. 432; Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 314).

Phenolphtaleïn und liest ab, wenn die rothe Farbe eben verschwunden ist; dann setzt man Methylorange zu und titrirt weiter bis zum Eintreten der neutralen Färbung (S. 89). Die zuletzt verbrauchte Säure, mit 2 multiplicirt, giebt das Na_2CO_3, der Gesammtverbrauch abzüglich dieser Menge das $NaOH$. Die Entfärbung des Phenolphtaleïns tritt nämlich ein, wenn sämmtliches $NaOH$ in $NaCl$ und das Na_2CO_3 in $NaCl + NaHCO_3$ übergegangen ist; also wird hierbei nebst dem Natronhydrat auch die Hälfte des Natriumcarbonats gesättigt, und durch das weitere Titriren mit Methylorange die andere Hälfte angezeigt. Bei Anwesenheit größerer oder gar vorwiegender Mengen von Natriumcarbonat, also z. B. in calcinirter Soda, ist diese Methode zu ungenau. Daß man dabei die Kohlensäure in Luft und Wasser vermeiden muß, gilt auch von jeder anderen Methode.

Eine wirklich genaue Bestimmung der Kohlensäure, vor allem in Streitfällen, muß durch Austreibung und directe Wägung oder Messung geschehen. Von den hierfür im Gebrauche befindlichen Methoden ist nach meiner auf vielfache Erfahrung gegründeten Ueberzeugung die von mir mit Marchlewski (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 229) ausgearbeitete durch Genauigkeit, Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung so hervorragend, daß man sich in den Fabriken nicht scheuen sollte, den allerdings etwas großen und nicht ganz billigen Apparat dafür anzuschaffen, um so mehr, als derselbe, wie Fig. 14 (a. f. S.) zeigt, als „Universal-Gasvolumeter" (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 677) eine vielseitige Anwendung findet, nicht nur zu Kohlensäurebestimmungen aller Art, sondern auch zu der Analyse von Salpeter, Nitrose, Braunstein, Chlorkalk, Chamäleon, Ammoniaksalzen u. s. w., zu welchen letzteren das Schüttelgefäß E mit seinem Niveaurohr, und das Anhängefläschchen D dienen.

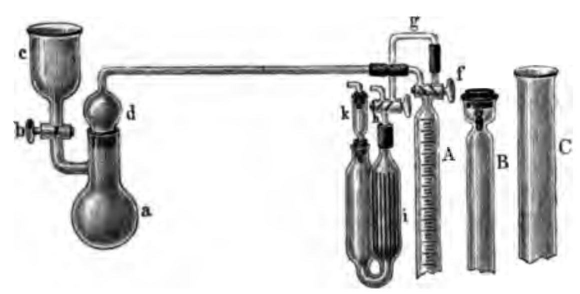
Fig. 15 (a. S. 99) zeigt die für die Kohlensäurebestimmung wesentlichen Theile in größerem Maßstabe, wobei A eine Andeutung des Gasmeßrohres, B eine solche des Reductionsrohres und C eine solche des Niveaurohres des Gasvolumeters sind. Ferner sehen wir das Entwickelungskölbchen a mit Hahn b und Trichter c, dem langen Capillarrohr d (das übrigens nebst dem Trichter ab ganz gut in einem Kautschukstopfen, statt des Glasschliffes, angebracht sein kann, was wegen geringerer Zerbrechlichkeit des Apparates sogar vorzuziehen ist), die rechtwinkelig von dem Hahne f des Gasmeßrohres A abgehenden Capillare g, den sich an diesen anschließenden Doppelbohrungshahn h mit oberer und unterer Capillarverbindung und die Orsat'sche Vorlage i, welche durch ein kleines Natronkalkrohr k nach außen abgeschlossen ist. Die Vorlage i ist mit einer Lösung von 1 Thl. Aetznatron in 3 Thln. Wasser beschickt. Princip des Verfahrens ist: Austreibung der Kohlensäure durch gleichzeitige Wirkung von Luftverdünnung und Erwärmen, und Vervollständigung der Wirkung durch Entwickelung von Wasserstoff in der Flüssigkeit; darauf Messen des Gesammtgasvolums, Absorption der Kohlensäure und Zurückmessen des Gases. Man bringt in das Kölbchen a die kohlensäurehaltige Substanz abgewogen oder bei Flüssigkeit abgemessen, sowie ein Stück feinsten Eisen- oder Aluminiumdraht, genügend, um ein wenig über 100 ccm Wasserstoff zu entwickeln, wozu 0,08 g Aluminiumdraht genügt. Am besten wägt man einmal ein Stück aus und schneidet dann gleich eine größere Anzahl gleichlanger Stücke

Fig. 14.



im voraus ab, da das Gewicht nicht ganz genau zu sein braucht. Nach Beschickung von *a* setzt man *d* fest auf und evacuirt die Luft, indem man das Niveaurohr *C* so tief wie möglich senkt, während *A* durch *f* mit *d* communicirt, dann *f* so stellt, daß es mit *g* communicirt, den Schlüssel von *h* herauszieht, das

Fig. 15.



Rohr *C* hebt, bis das Quecksilber wieder bis *f* gestiegen, also alle Luft aus *A* ausgetrieben ist, *f* wieder auf *d* einstellt und die Evacuirung noch zwei bis drei Mal wiederholt, wobei das in Fig. 14 gezeigte mechanische Stativ die Arbeit ungemein erleichtert. Nun läßt man durch den Trichter *b* einige Cubikcentimeter verdünnter Salzsäure (1 Thl. concentrirter Säure + 3 Wasser) nach *a* einfließen, erwärmt zwei Minuten gelinde, läßt noch zweimal in ähnlicher Weise Säure nachtreten und setzt das Erwärmen fort, bis alle Substanz zersetzt und alles Eisen resp. Aluminium aufgelöst ist. Während dessen wird durch Senken von *C* stets Luftverdünnung unterhalten. Zuletzt läßt man durch *b* so viel Säure eindringen, daß sie durch *d* bis fast nach *f* kommt, schließt *f*, wartet zehn Minuten zur völligen Temperaturausgleichung und stellt *B* und *C* so ein, daß das Volum des in *A* enthaltenen Gases auf 0° und 760 mm und auf Trockenheitszustand reducirt abgelesen werden kann (vergl. Bd. I, S. 171). Inzwischen bereitet man *i* vor, indem man durch *k* die Lauge in die Höhe bläst, bis sie in das seitliche Ansatzrohr von *h* eintritt, und dann *h* nach *g* hin einstellt. Jetzt führt man durch Oeffnen von *f* und Heben von *C* alles Gas nach *i* hinüber und nach geschehener Absorption der CO_2 führt man es durch Senken von *C*, bis die Lauge in *i* wieder nach *h* gestiegen ist, zurück nach *A*. Man stellt *B* und *C* wieder auf das neue Niveau ein und liest das verminderte Gasvolum ab. Bei größeren CO_2-Mengen wartet man vorher zehn Minuten. Wenn n = dem Unterschiede beider Ablesungen, g = dem Gewichte oder Volum der Substanz, so enthält diese: $\frac{0{,}1966\,n}{g}$ Proc. CO_2 [1]).

Analyse des Natriumbicarbonats.

Das Bicarbonat kommt theils in sehr weißen, luftbeständigen, dichten, krystallinischen Krusten, theils als schneeweißes Pulver im Handel vor. Es soll

[1]) Der Kohlensäure-Bestimmungsapparat, sowie das Gasvolumeter überhaupt, ist in richtiger Ausführung zu beziehen von C. Desaga in Heidelberg.

sich völlig klar in Wasser lösen, und nur eine geringe Trübung mit Salzsäure und Chlorbarium (Schwefelsäure) oder mit Salpetersäure und Silbernitrat (Chlor) geben. Von metallischen, durch Schwefelsäurewasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Verunreinigungen soll es völlig frei sein. Man prüft qualitativ auf Monocarbonat (Soda) in folgender Weise. Curcumapapier soll nicht gebräunt werden; eine Lösung von 1 Thl. des Salzes in 15 Wasser soll mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in 2 Thln. Wasser keine gelbe, sondern erst nach einigen Minuten eine weiße Fällung geben, die allmälig braun wird. Phenolphtaleïn färbt eine ganz reine Lösung von Bicarbonat nicht, zeigt also die Anwesenheit von Monocarbonat an; bei Gegenwart von Ammoniak versagt diese Probe, die nach Krauch nur bei über 2 Proc. Monocarbonat gelingt und der Quecksilberchloridprobe vorzuziehen ist. Von Anderen sind für denselben Zweck Rosolsäure und andere Indicatoren vorgeschlagen worden, die aber keine Vorzüge vor dem Phenolphtaleïn haben.

Die Probe mit Magnesiumsulfat, das bei Anwesenheit von Monocarbonat eine Fällung in einer Bicarbonatlösung geben soll, ist ganz unzuverlässig, wie im 12. Capitel gezeigt werden wird.

Das käufliche Natriumbicarbonat enthält sehr häufig Natriumthiosulfat[1]). Mylius (Fischer's Jahresb. 1886, S. 282) findet dies, nebst Arsen häufig vor. Auf Arsen prüft er dadurch, daß er durch Kaliumpermanganat das Sulfit in Sulfat verwandelt, Säure und Zink zusetzt und das Gas durch ein über das Probirglas gelegtes Silbernitratpapier prüft, das durch Arsen schwarz gefärbt werden würde. Man soll zur Oxydation Kaliumpermanganat nicht, wie es die Pharmakopöe vorschreibt, Jodlösung anwenden, weil im letzteren Falle aus dem Thiosulfat nur Tetrathionat und aus letzterem dann durch das Zink Schwefelwasserstoff entsteht, der das Silbernitrat gleichfalls schwärzt. Das Thiosulfat weist er nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Zink durch Bleipapier nach, das den entstandenen H_2S anzeigt. Salzer (Chem. Ind. 1887, S. 27) überzeugt sich von der Abwesenheit des Thiosulfats im Bicarbonat dadurch, daß 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung durch den ersten Tropfen Jodlösung schon gelblich gefärbt werden. Wenn keine Färbung eintritt, kann dies freilich auch von Monocarbonat herrühren. Wimmel (Chem. Ind. 1886, S. 277) fand in käuflichem Bicarbonat 0,5 Proc. Thiosulfat.

Lüttke (Chem.-Ztg., Repert. 1889, S. 305) prüft auf Thiosulfat, indem er eine mit Salzsäure übersättigte Lösung von (schwefelsäurefreiem) Bicarbonat mit einigen Cubikcentimetern Bariumnitratlösung versetzt, wodurch kein Niederschlag entstehen soll, von dem eventuell abfiltrirt werden muß. Wenn Thiosulfat zugegen ist, so wird im Filtrate auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung eine Trübung entstehen, indem nun Schwefelsäure gebildet wird.

Musset (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 311) verreibt 5 g Bicarbonat mit 0,1 g Calomel und zwei Tropfen Wasser; die geringste Menge von Thiosulfat giebt sich durch Graufärbung der Masse (von HgS) zu erkennen.

---

[1]) Dies Thiosulfat scheint nur in dem nach dem Verfahren von Deacon und Hurter aus den Sodarohlaugen direct dargestellten Salze (vergl. 13. Cap.) vorzukommen.

Das neuerdings aus der Ammoniaksodafabrikation in den Handel kommende Bicarbonat enthält leicht einen Rückhalt von Ammoniak. Nach Arnold (Chem. Ind. 1890, S. 198) beeinträchtigt dies die Prüfung auf Monocarbonit mittelst Quecksilberchlorid, indem dann selbst bei starkem Gehalt an Na_2CO_3 die wässerige Lösung anfangs nur einen weißen Niederschlag und erst nach 15 bis 30 Minuten den für Na_2CO_3 charakteristischen rothen Niederschlag giebt. Lehmann (Chem. Ind. 1887, S. 58) fand sogar in einem als „purissimum" nach der Pharm. germ. bezeichneten Artikel 0,85 Proc. NH_3 (entsprechend 2,6 Proc. Ammoniumcarbonat) und 0,06 Proc. Thiosulfat.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks würde natürlich einfach durch Kochen der Lösung und Uebertreiben der Dämpfe in Normalsalzsäure auszuführen sein.

Eine quantitative Analyse des Bicarbonats wird im Großhandel stets verlangt, wo ein gewisses Maximum von Monocarbonat garantirt wird. Man bestimmt zu diesem Zwecke die Gesammt-Alkalinität und die Kohlensäure, die erstere am bequemsten durch Titriren mit Normalsäure und Methylorange. Die Kohlensäure bestimmt man nach einer der vielen bekannten Methoden, von denen jedoch die meisten keineswegs die gerade für diesen Zweck geeignete Genauigkeit haben, wie die Bestimmung des Gewichtsverlustes bei Behandlung mit Säure in einer der verschiedenen Modificationen des Fresenius-Will'schen Apparates, oder die Fällung mit Chlorbarium und Ammoniak, Auswaschen und Titriren des Bariumcarbonats u. s. w.

In der Chem. Ind. 1881, S. 369, habe ich folgende Methode zur Bestimmung der Bicarbonat-Kohlensäure empfohlen, die sich auch für die Analyse von carbonisirten Laugen der Sodafabrikation eignet. Die dabei benutzte Reaction ist:

$$1.\ Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl,$$
$$2.\ NaHCO_3 + NH_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + NaCl + NH_4Cl.$$

Wenn man Ammoniak in bekanntem, Chlorbarium in beliebigem Ueberschuß zusetzt, so erfährt man durch Zurücktitriren des Ammoniaküberschusses die Bicarbonatkohlensäure, und nur diese. Man löst 0,4 g des Bicarbonats in 20 ccm Wasser auf (bei Laugen nimmt man gleich 20 ccm oder nach Umständen mehr) und versetzt in einem 100 ccm-Kolben mit 10 ccm (auf völlige Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfendem!) Halbnormal-Ammoniak (= 8,5 g NH_3 im Liter) und einem Ueberschusse von Chlorbarium, füllt mit kaltem Wasser zur Marke auf, läßt in dem gut verschlossenen Kolben absetzen, gießt durch ein trockenes Filter, pipettirt 50 ccm des Filtrates heraus und titrirt mit Normalsalzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel: 11 (10 — x) giebt dann die Menge der als Bicarbonat in der angewendeten Menge Lauge vorhandenen CO_2 in Milligrammen an. Wenn das Ammoniak nicht genau halbnormal ist, was ohnehin nicht auf die Länge zu erreichen ist, so muß man in obiger Formel statt der Zahl 11 eine entsprechend andere, die mg CO_2 pro Cubikcentimeter des Ammoniaks bezeichnende und statt 10 die einer Menge von 5 ccm Normalsäure entsprechende Zahl von Cubikcentimeter des Ammoniaks einsetzen. Um die Bi-

carbonat-Kohlensäure mit der Gesammtkohlensäure zu vergleichen, kann man eine neue Probe der Lauge mit Normalsalzsäure in der Kälte mit Methylorange titriren; die dabei verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit 22, geben die Milligramme von als Monocarbonat vorhandener Kohlensäure an. Der letztere Posten, addirt zu dem vorigen, giebt die Gesammt-Kohlensäure.

Die von Mebus vorgeschlagene Anwendung von Kalilauge für denselben Zweck hat zwar anscheinend den Vortheil einer größeren Haltbarkeit des Titers, aber eben nur anscheinend, denn es handelt sich hier nicht um den alkalimetrischen Titer allein, sondern auch um völlige Abwesenheit von Kohlensäure in der angewendeten Lauge, die bei Ammoniak sehr leicht, bei Kalilauge bekanntlich nur schwer zu erreichen und noch schwerer längere Zeit zu bewahren ist. Wenn man sich also doch der Kalilauge (oder Natronlauge) bedienen will, so bleibt nichts übrig, als sich jedesmal durch einen blinden Versuch von dem wirklichen Wirkungsgrade derselben gegenüber von Phenolphtaleïn und Normalsäure zu überzeugen, wie dies Boeckmann (3. Aufl., I, S. 391) auch in der That bei seiner Empfehlung der $^1/_2$-Normal-Natronlauge für den vorliegenden Zweck als nothwendig anführt. Aber dann hat man ja gar keinen Vortheil gegenüber dem, allerdings auch nicht unbestimmt lange haltbaren $^1/_2$-Normal-Ammoniak, das der Anziehung von Kohlensäure viel weniger als Natronlauge ausgesetzt ist, und das man daher nur hin und wieder controliren muß, während dies bei Natronlauge jedesmal geschehen kann.

Boeckmann (a. a. O.) macht darauf aufmerksam, daß man das Filtriren nach der Fällung mit Chlorbarium unterlassen kann, wenn man sehr stark verdünnt; dann tritt auch bei Normalsalzsäure der Farbenumschlag ein, sobald das überschüssige Aetzalkali gesättigt ist, und ehe das Bariumcarbonat angegriffen wird. Gesetzt, daß dem genau so wäre, so scheint mir doch die bei dem Boeckmann'schen Verfahren herauskommende Verdünnung auf mindestens 800 ccm so lästig und für die Genauigkeit der Beobachtung des Farbenumschlages so nachtheilig, daß ich es nicht nur für genauer und sicherer, sondern geradezu für einfacher ansehen muß, in der von mir oben beschriebenen Weise mit kleinen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten und die Hälfte derselben durch ein trockenes Filter abzutrennen.

Sehr beachtenswerth ist dagegen die von Boeckmann (a. a. O.) gegebene Vorschrift, die Auflösung des Bicarbonats mit Wasser von nicht unter 15° und nicht über 20° unter Vermeidung von Umschütteln vorzunehmen, indem man die Klümpchen mittels eines Glasstabes vorsichtig und ohne stärkere Bewegung der Flüssigkeit zerdrückt; anderenfalls kann man leicht Verlust an Kohlensäure erleiden.

Die Bestimmung der Gesammt-Kohlensäure erfolgt im Bicarbonat (wie in sämmtlichen übrigen Fällen) am schnellsten und genauesten auf gasvolumetrischem Wege durch das schon oben, S. 92 ff., genau beschriebene Verfahren. Die damit erhaltenen Ergebnisse sind äußerst genau, und die Manipulation geht nach kurzer Uebung sehr leicht und schnell, während die früheren gasvolumetrischen Methoden für Kohlensäure, mit Ausnahme der sehr umständlichen von Pettersson, thatsächlich unbrauchbar für irgend genauere Zwecke sind.

Folgende Formel gestattet, die Menge von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ in einer beide enthaltenden Lösung oder Mischung zu finden, wenn wir die Gesammtalkalinität, berechnet als Na_2O, bezeichnet mit a, und die Gesammtkohlensäure $= b$ kennen. Dann ist vorhanden:

Na_2O im Zustande von Na_2CO_3 : $2a - 1,409b$,
Na_2O „ „ „ $NaHCO_3$: a weniger dem Obigen.

Analyse von Unterschwefligsaurem Natron (Natriumthiosulfat, Antichlor).

Dieses soll für photographische Zwecke chemisch rein und namentlich absolut frei von Schwefelnatrium sein, was durch die bekannten Reactionen mit essigsaurem Bleipapier oder durch Nitroprussidnatrium erkannt wird. Ein Gehalt an Schwefelsäure wird leicht durch Chlorbarium in verdünnter Lösung (in concentrirter Lösung würde BaS_2O_3 niederfallen), ein solcher an Kalk durch Ammoniumoxalat gefunden. Schweflige Säure kann man, nach Entfernung etwa vorhandenen Schwefelnatriums durch Zinklösung, im Filtrate von Schwefelzink nach Ansäuerung mit Essigsäure und Zusatz von Nitroprussidnatrium durch Rothfärbung erkennen. Um gröbere Verfälschungen quantitativ zu bestimmen, kann man das Salz mit einer Zehntel-Normaljodlösung und Stärkelösung bis zur Bläuung titriren, wobei tetrathionsaures Natron gebildet wird:

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

In Gemischen wird das Thiosulfat neben den anderen Verbindungen des Schwefels auf complicirteren Wegen bestimmt, die wir bei der Analyse der Sodalaugen, der gelben Schwefellaugen u. s. w. kennen lernen werden.

Drittes Capitel.

Verschiedene Methoden zur Darstellung des Sulfats.

Nur ein geringer Theil des Natriumsulfats wird im krystallisirten Zustande als Glaubersalz dargestellt, wesentlich nur das für Kältemischungen und für pharmaceutischen Gebrauch bestimmte, wo es meist nur in der Thierheilkunde angewendet wird; fast alles wird als calcinirtes Glaubersalz oder „Sulfat“ dargestellt und zum Theil als solches, z. B. in der Glasfabrikation, verwendet, zum Theil sofort weiter in Soda umgewandelt. Allerdings hat sich dieses Verhältniß seit Einführung der Ammoniaksodafabrikation schon sehr verschoben, und wird jedenfalls noch weiter zu Ungunsten dieser, früher der weitaus wichtigsten, Verwendung des Glaubersalzes verschoben werden.

Man kann die Darstellungsweisen des Sulfats in solche eintheilen, wobei es Hauptproduct, und solche, wobei es Nebenproduct ist. Bei weitem

der größte Theil alles Sulfats wurde früher als **Hauptproduct** dargestellt, und zwar durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure, oder auch durch Zersetzung von Kochsalz durch schweflige Säure bei Gegenwart von Luft. (Verfahren von **Longmaid**, **Hargreaves** ꝛc.) Wir betrachten diese Verfahren erst später und wenden uns zu der Gewinnung von

Natriumsulfat als Nebenproduct.

In den meisten natürlichen Wassern kommen kleine Mengen von Natriumsulfat, oder genauer gesprochen, von Sulfaten und Natriumsalzen neben einander, vor. Eine industrielle Gewinnung des Glaubersalzes aus dieser Quelle ist jedoch nur in Ausnahmefällen möglich, namentlich da, wo für andere Zwecke schon eine Concentration stattgefunden hat, und man das Glaubersalz dann noch als Nebenproduct erhalten kann. Dieses ist vor allem der Fall bei der Darstellung des Kochsalzes aus Meerwasser oder aus Salzsoolen; aus den dabei fallenden Mutterlaugen, aus dem Pfannenstein ꝛc. kann Glaubersalz häufig mit Vortheil gewonnen werden.

Auch gehört hierher, und soll zuerst etwas näher beschrieben werden, die Gewinnung von Sulfat (gewöhnlich in sehr unreinem Zustande) als Nebenproduct verschiedener chemischer Fabrikationen, vor allem

1. bei der **Darstellung von Salzsäure** aus Kochsalz und Schwefelsäure in gußeisernen Cylindern und in Glasretorten (vergl. 4. Capitel). In diesen Fällen ist die Salzsäure das Hauptproduct, und man nimmt bei ihrer Darstellung weniger als die theoretische Menge von Schwefelsäure, einmal, weil das Kochsalz viel billiger als die Schwefelsäure ist, und eher im Ueberschusse sein darf, zweitens, weil man gerade dadurch eine Verunreinigung der übergehenden Salzsäure durch Schwefelsäure vermeidet. Diese Fabrikation, welche früher an verschiedenen Orten auf dem Continent und in den Vorstädten von London viel mehr als jetzt betrieben wurde, hat noch immer nicht ganz aufgehört. Das Product, in England cylinder-cake oder salt-cake genannt (letzterer Ausdruck wird jedoch nur im Osten von England dafür gebraucht; meist versteht man darunter calcinirtes Sulfat gewöhnlicher Fabrikation), enthält viel überschüssiges Kochsalz, oft 7 bis 10 Proc., und hat nur eine beschränkte Verwendung; wesentlich in der Glasfabrikation und in Sodafabriken, wo es mit Zusatz von etwas mehr Schwefelsäure in den Sulfatöfen zu gewöhnlichem Sulfat fertig gemacht wird. Dieses Product ist aber sehr schwer und nur zu äußerst niedrigem Preise abzusetzen. Näheres über diese Darstellungsweise folgt im vierten Capitel.

2. Bei der **Darstellung von Salpetersäure** fällt ein Product, welches, im Gegensatz zu dem vorigen, viel freie Schwefelsäure enthält, weil in diesem Falle von den beiden Rohmaterialien das Natriumnitrat das werthvollere, die Schwefelsäure das weniger werthvolle ist und man die Salpetersäure nur durch einen Ueberschuß von Schwefelsäure gehörig austreiben kann. Namentlich wenn die Salpetersäure in Schwefelsäurefabriken dargestellt wird, wendet man gewöhnlich einen großen Ueberschuß von letzterer Säure an, und es kommt solches Sulfat, in Deutschland als „**Bisulfat**“, in England als „nitre-cake“,

„salonix" (= sal enixum) oder „sally" bezeichnet, mit 30 Proc. und mehr freier Säure (als SO_3 berechnet) vor. Diejenigen Salpetersäurefabriken, welche ihre Schwefelsäure kaufen müssen, gehen damit ökonomischer um und schicken den Retortenrückstand, oft nur mit 7 bis 10 Proc. „freier SO_3", in den Handel. (Selbstverständlich handelt es sich hier nie um freie SO_3 oder selbst SO_4H_2, sondern um einen Gehalt an saurem Sulfat, $NaHSO_4$.) Die Menge des auf diese Weise erzeugten sauren Salzes ist sehr bedeutend; ganz abgesehen selbst von der Schwefelsäurefabrikation werden enorme Mengen von Salpetersäure in der Theerfarben-Industrie gebraucht, z. B. zur Darstellung von Nitrobenzol, von Pikrinsäure, von Arsensäure und Phtalsäure u. s. w.; in noch größeren Mengen zur Fabrikation von Nitrocellulose, Nitroglycerin und anderen Sprengstoffen.

Man kann das Bisulfat wenigstens in den Leblancsoda producirenden Ländern in großen Mengen zur Fabrikation von Sulfat mit verwenden, wobei man es, unter Zusatz der der „freien Säure" entsprechenden Menge von Kochsalz, mit in die Sulfatpfanne giebt (Cap. 4). Allerdings nimmt man es auch dazu ungern und nur zu geringem Preise. Wo aber wenig oder keine Leblancsoda dargestellt wird, ist das Bisulfat sehr schwer, häufig gar nicht verwendbar. In Amerika z. B. wird es nicht selten fortgeworfen, aber zum Theil auch in Europa. Die Glasfabriken nehmen kleine Mengen Bisulfat für Flaschenglasfabrikation auf, die aber kaum in Betracht fallen.

An Orten, wo ein größerer Verbrauch an Sulfat für Glasfabrikation zu annehmbaren Preisen stattfindet, kann man das Bisulfat schon besser verwenden, indem man neutrales Sulfat daraus darstellt. Zuweilen wird es dann für sich mit so viel Salz gemengt, als gerade der in ihm enthaltenen „freien" Säure entspricht, und in gewöhnlichen Pfannen auf neutrales Sulfat verarbeitet, ganz nach den im 4. Capitel beschriebenen Einrichtungen für die gewöhnliche Sulfatfabrikation. Am zweckmäßigsten ist es für diesen Fall, um das sonst unvermeidliche Mahlen des Bisulfats und innige Mischen mit Kochsalz zu vermeiden, wenn man es aus den Salpetersäure-Cylindern noch im flüssigen Zustande in eiserne Wagen ablaufen läßt und aus diesen direct von oben in die heiße Sulfatpfanne abläßt, die schon die nöthige Menge Kochsalz enthält; man kann dann beide Substanzen im flüssigen Zustande mit einander gut vermischen.

Wo krystallisirtes Glaubersalz verkäuflich ist, wird zuweilen solches durch Auflösen von Bisulfat in Bleigefäßen unter Anwendung von Dampf, am besten mit Zusatz von etwas neutralem Sulfat, Abklären und Abkühlung in flachen Bleikästen mit eingehängten Bleistreifen erhalten. Die „freie Säure" bleibt in der Mutterlauge, die man wohl selten wird verwenden können, schon wegen ihres starken Eisengehaltes.

Von anderen Vorschlägen zu besserer Verwerthung des technischen Bisulfats seien folgende mitgetheilt. Herberts (Deutsch. Pat. 28769) verarbeitet es auf Glaubersalz und Kohlensäure. Er löst es auf, läßt die Lösung in einen inwendig verbleiten liegenden Kessel mit Rührwerk laufen und setzt gemahlenen kohlensauren Kalk zu. Die entweichende Kohlensäure wird beliebig verwerthet, wofür man sie waschen und trocknen kann. Der Rückstand im Kessel

wird durch eine Filtrirvorrichtung in Gyps und Glaubersalzlösung getrennt und die letztere durch Eindampfen verwerthet.

Rommenhöller und Luhmann (Deutsch. Pat. 63189) mischen das Bisulfat mit Kokspulver, glühen in einem Muffelofen und verwerthen das dadurch gebildete normale Sulfat als solches, oder verwandeln es in Sulfid und zersetzen dieses mit Kohlensäure.

Barbier (Franz. Pat. 215954; Mon Scient. 1892, p. 219; Engl. Pat. Nr. 10450, 1892) will aus Lösungen des technischen Bisulfats durch Abkühlung Glaubersalz gewinnen. Eine Lösung von 1,4 bis 1,5 specif. Gew. soll bei der Abkühlung auf 10° neutrales Sulfat mit 10 Mol. Krystallwasser auskrystallisiren lassen, während Schwefelsäure von 1,39 bis 1,455 specif. Gew. in Lösung bleibe, natürlich zugleich mit unzersetztem Natriumbisulfat, das man durch Zusatz von 35 bis 40 Proc. Schwefelsäure von 1,80 specif. Gew., oder weniger gut durch Abdampfen auf 1,53 specif. Gew. zur Abscheidung bringen könne. Der Apparat besteht aus einem gußeisernen oder bleiernen Kühlkasten mit Scheidewänden, dessen Abtheilungen man abwechselnd abkühlen kann. Zu Behandlungen von täglich fünf Tonnen Bisulfat brauche man vier Abtheilungen von je sieben Cubikmeter oder acht solche von der halben Größe.

Bouchaud-Praceig (Franz. Pat. 221245; Mon. Scient. 1892, p. 356) will das Bisulfat zur Zersetzung von Chlorkalklösung verwenden und rechnet heraus, daß das ausfallende Calciumsulfat („Pearl hardening") sämmtliche Kosten bezahlt mache, so daß man das Chlor umsonst habe!

3. Aus Pyritabbränden, vor allem bei der chlorirenden Röstung der Kupferkiesabbrände, werden große Mengen von Natriumsulfat erzeugt, die aber bei dessen geringem Werthe trotz vielfacher Versuche kaum irgendwo als gewinnbar erfunden worden sind. Genaueres hierüber ist in Bd. I, S. 746 und 761, mitgetheilt worden.

Auch aus Abbränden von gewöhnlichem, zinkhaltigem Schwefelkies hat man durch specielle Methoden, aber mit gleich wenig ökonomischem Erfolge, Natriumsulfat darstellen wollen; vergl. Bd. I, S. 713. Nach einem Patente der Berg- und Hüttenverwaltung in Königshütte (Nr. 28465) soll man die zinkhaltigen Abbrände speciell dazu mit Kochsalz rösten.

4. Urquhart und Rowell (Deutsch. Pat. 26241, auch englische Patente von Rowell 292 und 293 von 1883) erzeugen Natriumsulfat als Nebenproduct von der Aufschließung von Cölestin (Strontiumsulfat) mit Soda.

5. Kleinere Mengen von Glaubersalz fallen z. B. bei der Salmiakbereitung durch Sublimiren von Ammoniumsulfat und Kochsalz; bei der Quecksilbersublimat-Bereitung aus Mercurisulfat und Kochsalz; bei der Amalgamation der Silbererze; bei der Darstellung von Aluminiumchlorid für die Färberei &c. aus Kochsalz und Alaun; bei der Reinigung der Theeröle, indem man die Reinigungs-Schwefelsäure und Natronlauge vereinigt, und den Theer abschöpft (genau beschrieben von Breitenlohner, Polyt. Journ. 175, 459; Wagner's Jahresber. f. 1865, S. 715); bei der Neutralisation von organischen Sulfosäuren mit viel überschüssiger Schwefelsäure durch Soda, namentlich aber auch der Kali- oder Natron-Schmelzen für

Resorcin, Alizarin ꝛc. durch Schwefelsäure. Aus dem Zinkvitriol der galvanischen Batterien will Keßler (Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 244) durch Kochsalz das Glaubersalz gewinnen. In ganz analoger Weise gewinnt man solches aus dem Auslaugewasser gerösteter zinkhaltiger Pyrite (s. Bd. I, S. 713).

In den meisten der obigen Fälle kann bei der Billigkeit des Sulfats nur dann an eine Gewinnung desselben gedacht werden, wenn man wenigstens das wasserhaltige Glaubersalz durch freiwillige Krystallisation, z. B. beim Erkalten concentrirter Laugen, ohne alle Verdampfungskosten erhalten kann. In der Mehrzahl der Fälle läßt man die glaubersalzhaltigen Lösungen fortlaufen, weil man keinen Nutzen bei ihrer Verarbeitung auf Glaubersalz erzielen kann.

Darstellung von Sulfat aus Mutterlaugen und Nebenproducten von Salinen und Meerwasser-Salzgärten.

1. **Aus den Mutterlaugen.** In diesen sind immer Chloride und Sulfate von Natrium und Magnesium ꝛc. vorhanden (das Chlorcalcium ist schon früher in Gyps umgesetzt worden und dieser in den Pfannenstein gegangen) und je nach der Temperatur ordnen sich die Säuren und Basen in verschiedener Weise zusammen. Bei den Salzgärten (marais salants) am Mittelmeere, die nach dem Verfahren von Balard-Merle-Péchinay arbeiten (welches im Wesentlichen mit dem von Hermann schon seit Anfang dieses Jahrhunderts in Schönebeck eingeführten übereinstimmt, dessen neueste Beschreibung nach meinen Beobachtungen in der Chem. Ind. 1883, S. 205 gegeben ist), läßt man die Concentration durch freiwillige Verdunstung, nach Abscheidung des reineren Kochsalzes, noch so weit gehen, bis (bei $32^1/_2$ bis 35° B.) sich ein krystallinischer Absatz aus etwa gleichen Gewichtstheilen von Bittersalz und Kochsalz bildet (= sels mixtes). Diesen läßt man abtropfen, um das zerfließliche Chlormagnesium möglichst zu entfernen, löst ihn dann in Wasser bis zur völligen Sättigung auf (31 bis 32° B.) und überläßt nun die Lösung der Abkühlung, im Winter der natürlichen, im Sommer derjenigen durch Carré'sche Eismaschinen. Dann ordnen sich die Salze so um, daß Glaubersalz herauskrystallisirt, während Chlormagnesium in Lösung bleibt:

$$MgSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

Die Zersetzung ist jedoch am vollständigsten, wenn auf 1 Mol. Bittersalz nicht 2, sondern 3 Mol. Kochsalz kommen; man erhält dann durch Abkühlung auf — 1° bis — 2° beinahe vier Fünftel alles Glaubersalzes, welches die sels mixtes liefern können. Man läßt noch in der Kälte abtropfen und gewinnt aus den Mutterlaugen später noch bei + 5° bis + 6° (im Herbst) Krystallisationen von Bittersalz; dieses kann durch Auflösen mit Kochsalz und Abkühlen natürlich wieder Glaubersalz liefern. Man muß es vermeiden, die Abkühlung so weit zu treiben, daß sich Carnallit ($KCl, MgCl_2\ 6\,H_2O$) ausscheiden könnte; dies soll erst aus den letzten Mutterlaugen geschehen. Das rohe Glaubersalz wird öfters noch durch Auflösen in lauem Wasser und Krystallisiren gereinigt. Diese Darstellungsweise würde nicht mit dem Sulfat der Fabriken concurriren können,

wenn nicht das Kochsalz und das Chlorkalium als Hauptproducte die Kosten bezahlten und wenn nicht die Entwässerung des Glaubersalzes durch ein von Péchiney erfundenes Verfahren bewirkt würde, bei dem es mit Kochsalz (vergl. Grüneberg, Chem. Ind. 1880, S. 9) oder vortheilhafter mit „sels mixtes“ geschmolzen wird.

Nach meinen eigenen Beobachtungen wird in Giraud folgendermaßen gearbeitet. Man corrigirt die sels mixtes durch Zusatz von Bittersalz oder Kochsalz, um das eben erwähnte günstigste Verhältniß herauszubekommen, löst das Gemisch zu einer Stärke von 30° B. (= 26,3° D.) auf, fügt die später bei der Entwässerung des Glaubersalzes (s. u.) erhaltene Lösung hinzu und kühlt das Ganze mittelst einer Carré'schen Eismaschine auf + 6° ab. Das verflüssigte Ammoniak wird in einer Anzahl paralleler dünner Eisenröhren durch einen etwa 4 m langen Kasten hindurchgeleitet, geht noch durch einen zweiten Kasten von gleicher Größe und dann erst, schon großentheils in Gas verwandelt, nachdem es noch die Lösung der sels mixtes vorgekühlt hat, in den Einspritzapparat zurück, wo es wieder zu einer Lösung verdichtet wird. Die schon vorgekühlte Salzlösung wird in entgegengesetzter Richtung durch die Kästen geführt. Die Umsetzung der Salze zu Chlormagnesium und Glaubersalz, das sich in kleinkrystallisirtem, schlammigem Zustande ausscheidet, geht hauptsächlich in dem ersten Kasten vor sich. In der Längsrichtung desselben geht ein Rahmen hin und her, an welchem eine größere Anzahl von senkrecht nach unten, zwischen die Ammoniakkühlröhren eintretenden Schaufeln befestigt ist. Der untere Theil jeder Schaufel ist in einem Gelenke beweglich, das nur Bewegung nach einer Richtung gestattet. Wenn sich also der Rahmen nach der einen Schmalseite des Kastens zu bewegt, so schleppen die Schaufeln nach und sind ohne Wirkung; sowie aber die Bewegung des Rahmens sich umkehrt, stellen sich die Schaufeln senkrecht und schieben den Glaubersalzschlamm nach dem anderen Ende des Kastens, wo er durch ein Becherwerk ausgeschöpft wird und in einem großen, eisernen, inwendig zur Verhütung der Abkühlung mit dicken Holzbohlen gefütterten Troge abtropft. Hierauf wird das Salz noch in kaltem Zustande ausgeschleudert und dann dem von Péchiney erfundenen Entwässerungsprocesse unterzogen. Eine Entwässerung des Glaubersalzes durch Erhitzen ist nämlich sowohl durch Feuer von unten, als im Flammfeuer eine äußerst mißliche, im Großen schwierig ausführbare Operation. Péchiney benutzt statt dessen die Eigenschaft des Gemisches von Kochsalz und Magnesiumsulfat, bei etwa 80° das Wasser stärker, als das bei dieser Temperatur schon wasserfrei ausfallende Natriumsulfat anzuziehen. Man setzt dem abgetropften Glaubersalz 45 Proc. seines Gewichtes an sels mixtes zu, erwärmt auf 80° und schleudert das sich jetzt wasserfrei abscheidende Natriumsulfat auf einer Centrifuge aus. Hierbei darf die Temperatur nie unter 33° sinken. Der noch warme Brei wird mit etwas Wasser nachgewaschen, immer noch oberhalb 33°, und liefert dann ein Sulfat mit nur 4 Proc. Wasser und fast völlig frei von Magnesiumsalz. Die dabei entstehende Lösung der sels mixtes kommt, wie oben erwähnt, zur Trennung der Salze durch Abkühlung, so daß die ganze Operation fast nichts kostet. Ein Auflösungscylinder von 2 m Durchmesser und 1,3 m Höhe und eine kleine Schleuder bilden den ganzen Apparat zur Darstellung von täglich 13 Tonnen Sulfat.

In warmen, trockenen Gegenden kann man das Glaubersalz durch längeres Liegen an der Luft verwittern lassen, wobei es zu einem wesentlich aus Na_2SO_4, H_2O bestehenden Pulver zerfällt, das man nach Belieben in einem Flammofen ohne Schwierigkeit vollständig entwässern kann, das aber auch schon so weiteren Transport verträgt und für manche Anwendungen des Sulfats direct brauchbar ist.

2. Aus dem Pfannenstein der Salinen, welcher im Wesentlichen aus Natrium- und Calciumsulfat besteht. Man laugt diesen mit Wasser aus, wobei der in der Glaubersalzlösung unlösliche Gyps zurückbleibt. Im Großen benutzt man vier neben einander stehende Behälter, welche mit Pfannenstein beschickt und dann mit schwach erwärmtem Wasser gefüllt werden. Nach 24 Stunden läßt man die Flüssigkeit durch ein Zapfenloch am Boden ab, pumpt sie in den zweiten Bottich, läßt sie dort wieder 24 Stunden stehen, dann geht sie in den dritten und vierten. Der erste Behälter ist indessen mit frischem Wasser gefüllt worden, was viermal wiederholt wird, worauf man ihn entleert und den ausgelaugten Pfannenstein als Düngegyps verkauft. Die Flüssigkeit aus dem vierten Behälter wird noch einmal in dem ersten mit mehr Salz in Berührung gebracht und dadurch ganz gesättigt. So erhält man im Sommer Laugen von 25 bis 26° B. (21 bis 22° D.), welche man entweder in hölzernen Bassins bis zum Winter aufbewahrt, wo schon bei geringer Frostkälte das Glaubersalz auskrystallisirt, oder durch Verdampfen concentrirt, durch leinene Beutel filtrirt und bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren läßt. Als Krystallisationsgefäße dienen lange, flache, hölzerne, ausgebleite Tröge, oft 6,3 m lang und 1,9 m breit; die Flüssigkeit darf darin nicht höher als 78 mm stehen, weil sonst zu große, im Handel nicht beliebte Krystalle entstehen. Sobald die Krystallisation beginnt, zieht man einen hölzernen Spatel einmal von einem Ende des Schiffes bis zum anderen; die gelinde Bewegung bewirkt die Abscheidung einzelner Krystall-Individuen, die sich bei der später wieder eintretenden Ruhe vorzugsweise nach ihrer Längenaxe ausdehnen und daher das eigenthümliche spießige Aussehen erhalten, welches dem sogenannten englischen Glaubersalze eigen ist. Würde man die Flüssigkeit zu sehr bewegen oder sie rühren, wie es bei der Krystallisation des Bittersalzes geschieht, so würde man statt der ausgebildeten Krystallisation nur Salzschlamm erhalten. Bleibt die Flüssigkeit dagegen in vollkommener Ruhe, so scheidet sich das Glaubersalz vorzugsweise an den Wänden und am Boden in Form wohlausgebildeter, großer, fester Krystallmassen ab, die mit dem Meißel abgelöst und zerschlagen werden müssen.

Nach dem vollständigen Erkalten zieht man die Mutterlauge mit einem Heber ab, bringt das Salz in einen mit Zapfloch versehenen Bottich und läßt die Flüssigkeit rein abtropfen. Um die Mutterlauge möglichst zu entfernen, gießt man mit einer Brause etwas möglichst kaltes Wasser darauf und läßt es wenigstens 24 Stunden stehen, um die dadurch gebildete Lösung vollständig abtropfen zu lassen. Das Trocknen des Salzes geschieht auf geflochtenen Hürden, im Sommer an der freien Luft an einem vor Staub geschützten Orte, im Winter in sehr schwach geheizten Räumen. Man läßt die Krystalle nie länger mit der Luft in Berührung, als bis sie gerade an ihrer Oberfläche die ersten Spuren der Verwitterung zeigen, da sie sonst ein unansehnliches Aeußeres erhalten würden.

(Diese Beschreibung der Darstellung von Glaubersalz aus Pfannenstein findet sich in Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl. 5, 253.)

3. Bei der Verarbeitung der Asche von Seetang (Kelp, Varec) wird ebenfalls Natriumsulfat erhalten, und zwar nachdem die Krystallisationen von Kaliumsulfat, Chlorkalium, Chlornatrium und Natriumcarbonat entfernt sind, und ehe die Behandlung auf Jod beginnt. Das Nähere gehört in das betreffende Capitel.

4. Gewinnung von Glaubersalz aus dem Staßfurter Kieserit. Diese Gewinnung kann zwar ebenfalls als die eines Nebenproductes behandelt werden, soll aber, da sie bedeutende Wichtigkeit erlangt hat und Magnesiumsulfat direct zu diesem Zwecke dargestellt wird, erst weiter unten bei dem Verfahren zur Darstellung von Glaubersalz als Hauptproduct behandelt werden.

5. Natriumsulfat aus Kryolith. H. Bauer (Deutsch. Pat. 52636; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 406) zeigt, daß Kryolith (5 Thle.) mit wasserfreiem Calciumsulfat (12 Thle.) geschmolzen in folgende Reaction eintritt:

$$Al_2F_6 + 6\,NaF + 3\,CaSO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 3CaF_2 + Al_2F_6.$$

Die Schmelze wird ausgekocht, die Lösung eingedampft, vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt und zum Krystallisiren gebracht. Auch durch anhaltendes Kochen von Kryolith, Gyps und Wasser soll dieselbe Reaction eintreten. Der Rückstand von Fluoraluminium und Fluorcalcium soll auf Aluminiumsulfat und Flußsäure bezw. Fluorammonium verabreicht werden. — Es ist unbegreiflich, wie der Erfinder gegenüber dem gewöhnlichen Kryolithaufschließungsverfahren mit Calciumcarbonat (vergl. Bd. III), wobei man freie Thonerde und reines Natriumcarbonat erhält, ein Verfahren für vortheilhaft halten kann, bei dem man das Natron als geringwerthiges Glaubersalz und das Aluminium in einem rohen Rückstande erhält.

Gewinnung von Sulfat als Hauptproduct.

Folgende Methoden sind für die Sulfatgewinnung aus Kochsalz als Hauptproduct vorgeschlagen, resp. ausgeführt worden.

1. Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure. Dieses ist die allgemein ausgeübte und später im Einzelnen zu beschreibende Methode der Sulfatfabrikation (4. Cap.).

2. Erhitzen von Kochsalz mit schwefliger Säure und atmosphärischer Luft. Dieses ist der ebenfalls später genauer zu beschreibende Proceß von Hargreaves und Robinson (5. Cap.).

3. Erhitzen von Kochsalz mit Metallsulfüren, speciell Schwefelkies und Kupferkies. Die Idee, durch Rösten von Kochsalz mit Pyrit Glaubersalz zu erzeugen, ist jedenfalls schon eine sehr alte; Berzelius (Lehrb. d. Chemie, 4. Aufl., Bd. IV, S. 153, vom Jahre 1836) erwähnt sie als Vorschlag, allerdings mit Zusatz von Kohlenpulver. Die Thatsache, daß Pyrite oder schwefelkieshaltige Braunkohlen unter diesen Umständen beim Auslaugen Glaubersalz geben, muß schon im vorigen Jahrhundert bekannt gewesen sein, denn die vom französischen Wohlfahrtsausschusse 1792 eingesetzte Commission hielt, nach dem officiellen

Berichte, diese Darstellung für vortheilhafter und empfehlenswerther als die von Leblanc vorgeschlagene (Wagner, Regesten, S. 32; Jahresb. f. 1857, S. 103). Sie bewährte sich freilich in der Praxis nicht, und das Verfahren wurde wohl auch im Großen nie schwunghaft ausgeführt. Dagegen wurde man bald darauf aufmerksam, daß bei der in Hüttenprocessen vorkommenden chlorirenden Röstung von Schwefelmetallen (s. Bd. I, S. 720 ff. über die Kupfergewinnung aus Kiesabbränden) ein großer Theil des Schwefels sich in dem Röstgute als Glaubersalz vorfindet; und solches als Nebenproduct auftretendes Glaubersalz kam auch wirklich in den Handel. Dies mag auch die Veranlassung gewesen sein, warum Longmaid mit einer Erneuerung des Verfahrens hervortrat, welche mit großer Energie eine ganze Reihe von Jahren durchgeführt wurde und großes Aufsehen erregte, aber doch schließlich aufgegeben werden mußte. Sein erstes Patent datirt vom 20. October 1842; ein zweites vom 1. Januar 1844 setzt nichts Wesentliches zu. Er schreibt vor, schwefelhaltige Erze mit Kochsalz, im Verhältniß von wenigstens 60 NaCl auf 40 Schwefel, in einem Flammofen mit vier Herden zu behandeln, wobei jeder folgende Herd, vom Feuer aus gerechnet, etwas höher als der vorhergehende ist; die Mischung wird auf dem höchsten Herde eingeführt und allmälig weiter hinuntergeschafft; das Product liefert beim Auslaugen mit Wasser Glaubersalz, Kochsalz und Kupfersalze. Durch metallisches Eisen wird das Kupfer ausgeschieden, die Eisensalze durch Kalk niedergeschlagen und aus der Mutterlauge durch Abdampfen das Glaubersalz gewonnen. Der Luftzutritt beim Rösten an den verschiedenen Stellen des Ofens muß genau geregelt werden, so daß sich zuerst nur Ferrisulfat bildet, aus welchem bei erhöhter Temperatur Schwefelsäureanhydrid frei wird, welches nun mit dem Kochsalz Natriumsulfat und freies Chlor giebt, neben schwefliger Säure, aber bei Luftzutritt mit wenig Entwickelung von solcher. Folgende Reactionen können bei Luftzutritt eintreten:

$$2\,FeS_2 + 8\,NaCl + 16\,O = 4\,Na_2SO_4 + Fe_2Cl_6 + 2\,Cl$$
$$2\,FeS_2 + 8\,NaCl + 19\,O = 4\,Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 8\,Cl$$

oder bei Gegenwart von Wasserdampf

$$2\,FeS_2 + 8\,NaCl + 4\,H_2O + 15\,O = 4\,Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 8\,HCl.$$

Die letztere Reaction geht zwar bei dem ursprünglichen Longmaid'schen Verfahren nur nebensächlich vor sich, ist aber viel vollständiger als die erste, und es wird deshalb auch bei dem Hargreaves'schen Verfahren immer Wasserdampf zugezogen. Der öfters (nicht von Longmaid) gemachte Zusatz von Kohlenklein dient nur als Brennmaterial und erscheint nicht allein ganz unnöthig, da man gar keine große Hitze haben will, sondern sogar schädlich durch Reduction von Sulfat zu Sulfid.

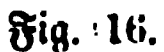
Dadurch, daß die Mischung in dem Flammofen nur allmälig von den kälteren Stellen nach den heißesten geschafft wird, wobei das Kochsalz sich allmälig in Sulfat umsetzt, wird die Mischung fähiger, eine hohe Temperatur zu ertragen, ohne zu schmelzen. Gerade diese leichte Schmelzbarkeit der Masse macht eine der Hauptschwierigkeiten des Verfahrens aus, weil man dadurch gezwungen ist, bei mäßiger Hitze zu arbeiten, und die Zersetzung sehr langsam und unvoll-

ständig ist, wenn geschmolzene Theile vorhanden sind. Auch ist bei der Operation ein Verlust von Schwefel in Form von schwefliger Säure nicht zu vermeiden. Der Vortheil des Verfahrens lag aber zur Zeit seiner Einführung darin, daß man sonst wenig werthvolles und geringhaltiges Erzklein verwenden und noch kleine, damals nicht auf anderen Wegen vortheilhaft zu gewinnende Mengen von Kupfer und Zinn (aus dem Rückstande) erhalten konnte. Das erhaltene Sulfat war freilich zu stark kochsalzhaltig, um direct in der Sodafabrikation verwendet zu werden, und mußte erst mit Schwefelsäure in gewöhnlichen Pfannen erhitzt werden. Longmaid ließ die Röstgase durch hölzerne in Wasser untergetauchte Canäle streichen, in welchen Salzsäure und Eisenchlorid sich verdichteten, während Chlor übrig blieb und zur Darstellung von Chlorkalk verwendet wurde; freilich war auch dieser nur geringhaltig und sollte durch starkes Chlorgas von gewöhnlicher Provenienz auf den nöthigen Gehalt gebracht werden (wirklich starken Chlorkalk wird man auf diese Weise sicher nie erhalten).

Das Longmaid'sche Verfahren wurde eine ganze Reihe von Jahren zu St. Helens in Lancashire von dem Erfinder selbst, zu Ardrossan in Schottland und zu Wallsend am Tyne ausgeführt. In Schottland verwendete man (Wagner's Jahresb. f. 1861, S. 171) einen schwefelkieshaltigen Schiefer, mit 10 bis 30 Proc. Schwefel, welcher mit rohem Steinsalz zusammen fein gemahlen, in Ziegelform gebracht und nach dem Trocknen in einem Ofen gebrannt wurde. Nach drei bis vier Wochen war die Zersetzung ziemlich vollständig; die gebrannten Ziegel wurden in Bottichen ausgelaugt, die Lauge zur Trockne verdampft, wegen des bedeutenden Salzgehaltes der Masse noch einmal mit Schwefelsäure behandelt und möglichst stark erhitzt, um das aus den Schiefern herrührende Eisen- und Aluminiumchlorid zu zersetzen. Ein ähnliches Material bilden die pyritreichen Rückstände von der nassen Aufbereitung der schieferigen Kohle von Gouhenans (Haute-Saône) und anderer Localitäten.

Das in Wallsend einige Zeit angewendete Verfahren war dem ursprünglichen Longmaid'schen ähnlicher und unterscheidet sich von ihm hauptsächlich durch den in Fig. 16 und 17 skizzirten Ofen. Der durch das Feuer in *a* geheizte Flammofen hat nur zwei Herde *b* und *c*, von denen *b* horizontal, *c* nach hinten ansteigend ist; über dem hinteren Theile von *c* erhebt sich der „Kiln" *d*, dessen Roststäbe *ee* in dazu gelassenen Oeffnungen *ii* leicht beweglich sind; oben ist er durch den Deckel *f* abgeschlossen, welcher nur zum Einführen neuer Chargen geöffnet wird. *g* ist ein von dem Kiln, *h* ein von dem Ofen selbst nach dem Kamin führender Zugcanal, beide mit Schiebern versehen. Die Oeffnungen *ii* dienen auch zum Einlassen und zur Regulirung der Luft; auch durch die Arbeitsthüren *kk* kann dies geschehen. Die frische Mischung kommt also zuerst durch Oeffnung von *f* in den Kiln *d*; dann, wenn die Beschickung aus *b* ausgezogen, und diejenige von *c* nach *b* weitergeschafft ist, werden die Roststäbe von *ee* ausgezogen und der Inhalt von *d* nach *c* fallen gelassen, worauf man die Roststäbe wieder einschiebt und *d* von Neuem beschickt. Für gewöhnlich gehen die Feuergase aus dem Ofeninnern durch den Kiln *d* und dann durch den Zug *g* nach dem Kamin; nur wenn die Hitze zu groß wird, läßt man durch passende Schieberstellung einen Theil der Feuergase direct durch *h* abströmen.

Das Longmaid'sche Verfahren hat zwar die Concurrenz mit dem gewöhnlichen Sulfatverfahren nicht aushalten können, einmal wegen der schon berührten Unvollständigkeit der Zersetzung, welche eine neue Behandlung mit Schwefelsäure nöthig macht; zweitens wegen der Nothwendigkeit, die Röstproducte durch Auslaugen zu trennen und auf die Herstellung von wasserfreiem Sulfat wieder Brennmaterial zu verwenden. Es ist deshalb schon längere Zeit verlassen worden; aber es hat den Anstoß zu zwei wichtigen Processen gegeben, nämlich der Kupferextraction durch chlorirende Röstung mit nasser Extraction, und der directen Darstellung von Glaubersalz durch Trennung der Pyritöfen von dem Salze, wobei die Nothwendigkeit des Auslaugens fortfällt, nach Hargreaves und Robinson.


Fig. 16.

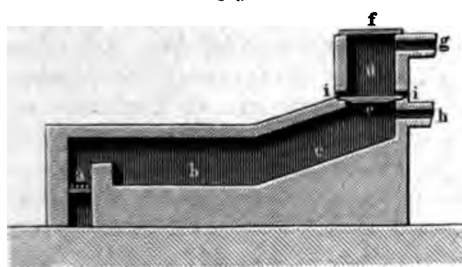
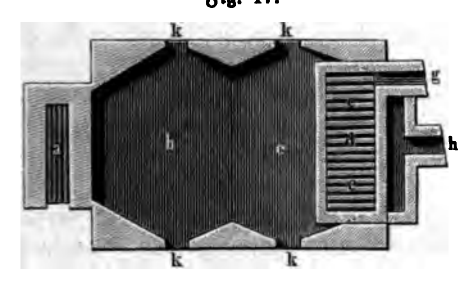


Fig. 17.



Aehnliche Methoden sind vorgeschlagen worden von Carny; auch von Mesbach (französ. Patent 1858; Wagner's Jahresb. f. 1858, S. 118); dieser leitet schon das durch gesonderte Röstung der Schwefelkiese erzeugte Gas über angefeuchtetes Kochsalz; dabei soll die schweflige Säure Wasser zersetzen und der hierbei von letzterem gelieferte Sauerstoff dann zur Bildung von Sulfat aus $NaCl$ und SO_2 Veranlassung geben. Das Verfahren ist ein Vorläufer desjenigen von Hargreaves, freilich mit sehr unvollkommenem Verständniß des Vorganges. Dann von Thibierge (Polyt. Journ. 170, 312); dieser mischt 300 Torf, 300 Pyrit und 65 Kochsalz und erhält eine Ausbeute von 162 Sulfat (?).

Robb (englische Patente vom 26. März und 2. April 1853) will Sulfat auf die Weise erzeugen, daß er schweflige Säure über eine schwach glühende Mischung von Kochsalz und Eisenoxyd leitet, oder statt des letzteren Pyrit, Braunstein ꝛc. mit Thon zu Kugeln oder Ziegeln anmacht. Mit Zulassung von Wasserdampf werde dabei salzsaures Gas entwickelt, ohne diesen, trockenes Chlorgas. Robb trennte also schon vor Mesbach die Röstung des Pyrits von der Verwendung der schwefligen Säure, behielt aber deren größten Nachtheil, die Vermischung des Salzes mit anderen Materialien, und somit die Nothwendigkeit der Auslaugung, bei. Er kann auch nur ein Vorläufer von Hargreaves genannt werden.

Weldon patentirte am 5. Februar 1872 die Darstellung von Sulfat durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelmangan, mit Zuführung von Luft oder von Luft und Dampf zugleich; dann auch von Kochsalz mit Manganoxyd und

Kupferoxyd oder Eisenoxyd in einem Strome von schwefliger Säure zugleich mit Luft, resp. auch mit Dampf, oder in einem Strome von Schwefelsäureanhydrid, oder von Kohlenoxyd, kurz alle möglichen Combinationen, von denen aber keine einzige irgend welche praktische Ausführung gefunden zu haben scheint.

Nach einem englischen Patente von Hutchinson (1. Januar 1876) soll man eine fein gepulverte Mischung von alkalischen Chloriden und Schwefelmetallen oder Schwefel in einem Thurm oder rotirenden Cylinder herabfallen lassen, während eine auf Rothgluth erhitzte Mischung von Luft und Wasserdampf durchstreicht; oder man soll die Chloride für sich als Pulver herunterregnen lassen, und die aus den Schwefelmetallen besonders erhaltenen Röstgase, gemischt mit Wasserdampf, darüber streichen lassen; namentlich könne man dieses im Falle sonst verloren gehender Röstgase von metallurgischen Processen thun. Das erstere wäre also das Longmaid'sche, das zweite das Hargreaves'sche Verfahren mit der Abänderung, daß die pulverförmigen Substanzen als Staubregen mit erhitzten Gasen direct in Berührung gebracht werden. Die entweichende, mit Chlor gemischte Salzsäure soll in gewöhnlicher Weise verwerthet werden. — Dieses Verfahren dürfte an sich unüberwindliche praktische Schwierigkeiten darbieten und jedenfalls für die Sulfatfabrikation als solche ohne alle Bedeutung sein.

4. Aus Kochsalz und Magnesiumsulfat. Schon Scheele beobachtete 1787, daß wenn man Lösungen von Magnesiumsulfat und Kochsalz mischt und die Mischung bis mindestens — 3° abkühlt, Glaubersalz herauskrystallisirt und Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt (Wagner, Regesten, S. 25). Jedoch ist wohl das oben erwähnte, seit 1767 als „Friedrichssalz" verwendete Product der Saline Friedrichshall im Hildburghausischen schon auf ähnliche Weise dargestellt worden, freilich ohne Verständniß des Vorganges. Die Benutzung der betreffenden Reaction in Südfrankreich für die Mutterlaugen der Salzgärten und in Staßfurt für die Lösungsrückstände von Abraumsalz ist schon früher besprochen worden (S. 107). Als eigentliches Hauptproduct sollte Glaubersalz aus Bittersalz, welches sich in verschiedenen Gegenden Spaniens, namentlich in der Provinz Toledo nahe bei Madrid findet, nach Ramon de Luna erhalten werden (Wagner's Jahresb. f. 1885, S. 59). Man soll ein inniges Gemenge von 2 Thln. krystallisirten Bittersalzes, oder besser $1^3/_4$ Thln. leicht getrockneten Salzes und 1 Thl. Kochsalz bis zum Dunkelrothglühen erhitzen; Salzsäure entweicht und der Rückstand besteht wesentlich aus Natriumsulfat und Magnesia. Wird derselbe bei 90° mit Wasser behandelt, so löst sich das Glaubersalz und etwas unzersetzt gebliebenes Magnesiumsulfat, welches letztere durch Kalkmilch in Calciumsulfat und Magnesia verwandelt und so entfernt wird. De Luna hat auf diese Weise 12 Tonnen Glaubersalz dargestellt, aber keine Nachfolger gefunden.

Uebrigens hat Lord Dundonald schon viel früher dasselbe Verfahren angewendet. In seinem Patente vom 28. Februar 1795 schreibt er vor, Glaubersalz darzustellen, indem man Seesalz oder Steinsalz mit Sulfaten von Thonerde, Eisen, Magnesia (ausdrücklich noch als Epsom salts = Bittersalz bezeichnet) oder Gyps, alle in Lösung oder anderweitig mische, und dazu eine passende Menge Thon, am besten eisenhaltigen, setze, trockne, mahle und in einem Flammofen, Tiegel und dergleichen erhitze, bis die Salzsäure ausgetrieben ist. Dann soll man

das Glaubersalz durch Auslaugen und Auswaschen ausziehen und krystallisiren oder zur Trockniß eindampfen. Bittersalz und Kochsalz, zusammen geglüht, werden auch ohne Zusatz von eisenhaltigem Thon, aber nicht so vollständig, aufgeschlossen.

Margueritte erhielt 1855 ein Patent auf die indirecte Darstellung von Glaubersalz aus Bittersalz durch Vermittelung von Bleisulfat, welches weiter unten noch einmal erwähnt werden wird; ebenso wie Anthon's Verfahren, wobei Gyps mit angewendet wird.

Größere Wichtigkeit hat diese Darstellung erst erlangt, seitdem eine äußerst billige Quelle von Magnesiumsulfat in dem Staßfurter Kieserit erschlossen worden ist. Der Kieserit ($MgSO_4, H_2O$) wird in Staßfurt aus den Auflösungsrückständen von der Behandlung der Abraumsalze auf Kalisalze gewonnen. Diese Rückstände enthalten noch 55 bis 60 Proc. Kochsalz, 25 bis 30 Proc. Magnesiumsulfat, außerdem etwas Chlorkalium, Anhydrit, Thon, Boracit und Wasser. Die Verwendung des Kieserits, um daraus zunächst eigentliches Bittersalz ($MgSO_4, 7 H_2O$) und aus diesem wieder andere Chemikalien darzustellen, ist wohl zuerst von Clemm vorgeschlagen worden (französisches Patent vom 6. October 1863; Wagner's Jahresb. f. 1864, S. 256). Man wendet das von ihm beschriebene Verfahren zur Abscheidung des Kieserits selbst im Wesentlichen noch jetzt an (Franck in Hofmann's Wiener Bericht 1, 363); dagegen haben seine übrigen daselbst beschriebenen Vorschläge zur weiteren Verwendung des Kieserits für Glaubersalz- und Sodagewinnung keine praktische Ausführung erlangt. Die Löserückstände werden in einem Gefäße mit falschem durchlöcherten Boden mit einem Strome kalten Wassers behandelt, welches den Kieserit mehlförmig fortschwemmt, während das Steinsalz theils gelöst wird, theils in größeren Stücken zurückbleibt. Das Wasser mit den darin suspendirten Theilen wird durch ein feinmaschiges Sieb von gröberen Theilen getrennt und dann fractionirtem Absitzen unterworfen, wobei man den Kieserit verhältnißmäßig rein erhält, nämlich mit 55 bis 60 Proc. $MgSO_4$, 8 bis 10 $CaSO_4$, 2 bis 4 $NaCl$, der Rest ist wesentlich Wasser. Durch Verwitternlassen und Behandeln mit heißem Wasser kann man daraus leicht Bittersalz darstellen, was nach Bedarf geschieht, und daraus kann man dann nach der Balard'schen Methode auch Glaubersalz erhalten. Dazu verwendet man aber in der Regel (seit 1865) schon den rohen Lösungsrückstand, in dem gleich das nöthige Kochsalz mit vorhanden ist (s. Franck a. a. O., S. 370). Anfangs begegnete man großen Schwierigkeiten, größere Laugenmassen während der Winterkälte rasch darzustellen und zu verarbeiten; die nahe liegende Verwendung von Eismaschinen schreckte durch die bedeutenden Anschaffungs- und Unterhaltungskosten ab (vergl. den amtlichen Bericht, der im Jahre 1864/65 im Auftrage der preußischen Regierung nach Süd-Frankreich gesendeten Dr. Grüneberg und Bergassessor Althaus bei Michels, Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 289), und selbst die Idee, aus den Rückständen sofort nach dem Herauslösen des Kalisalzes eine zur Glaubersalzgewinnung geeignete Lauge zu erzeugen und diese in großen, wasserdichten, gemauerten Behältern bis zum Winter aufzubewahren, stieß auf große praktische Schwierigkeiten bezüglich der Dichthaltung der Behälter. Nach diesen namentlich von Ziervogel und Tuchen

gesammelten Erfahrungen ist man überall darauf zurückgekommen, die Darstellung der Glaubersalzlösungen nur im Winter und so lange zu betreiben, als eine entsprechend niedrige Temperatur herrscht, und die während der anderen Monate auf die Halde gestürzten Löserückstände (wobei sie durch Verwitterung um so geeigneter zur Verarbeitung werden) zusammen mit den im Winter fallenden in großen, mit mechanischen Rührwerken versehenen Apparaten durch einströmenden Dampf rasch zu lösen und, nachdem sie durch Absetzen geklärt sind, auf entsprechend großen hölzernen Kühlschiffen ausfrieren zu lassen. In der Fabrik von Fr. Müller ist eine einfachere Methode üblich, nämlich die Rückstände in großen Bottichen mit falschem Boden durch darüber fließendes warmes Wasser zu lösen. Dieses Verfahren gewährt eine weniger vollkommene Ausnutzung derselben und ist auch nur auf schon verwitterte Rückstände anwendbar, in welchen der Kieserit bereits zu Bittersalz, resp. Glaubersalz, verändert ist. Solche, mehrere Jahre im Freien gelagerte, Rückstände aus Franck's Fabrik enthielten:

$MgSO_4$	14,49
Na_2SO_4	13,96
$CaSO_4$	2,26
$NaCl$	27,09
KCl	1,60
Unlösliches	10,48
Wasser	30,12

Die zur Anwendung kommenden frischen Lösungsrückstände müssen durch Abspülen mit Wasser von anhängendem Chlormagnesium und Carnallit befreit werden, weil schon ein geringer Gehalt daran die Krystallisation des Glaubersalzes bedeutend beeinträchtigt. Dagegen wird diese durch einen Ueberschuß an Kochsalz befördert, und man sortirt deshalb die Rückstände schon so, daß auf 1 Mol. Bittersalz 2 Mol. Kochsalz kommen. (Es soll wohl heißen 4 Mol.; 2 Mol. ist die theoretische Menge, nämlich das Aequivalent.)

Das auskrystallisirende rohe Glaubersalz hat im Mittel folgende Zusammensetzung:

Natriumsulfat	40,22
Natriumchlorid	1,23
Magnesiumsulfat (Als Kieserit)	0,47
Magnesiumchlorid	0,92
Calciumsulfat	1,12
Rückstand (unlöslich)	1,40
Wasser	54,64

Es ist wegen seines Gehaltes an Kochsalz und Chlormagnesium für die wenigsten Zwecke brauchbar. Es wird daher entweder noch einmal aufgelöst und umkrystallisirt („raffinirtes Glaubersalz") oder durch Verdampfen resp. Auskochen der Lösungen in wasserfreies Natriumsulfat umgewandelt. In beiden Formen wird es von den Consumenten, besonders den Glasfabriken, dem aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellten Glaubersalz vorgezogen, da es bei

richtiger Darstellung eisen- und säurefrei ist. Seine Durchschnitts-Zusammensetzung ist:

Calcinirtes Glaubersalz	Prima	Secunda
Natriumsulfat	97	94
Calciumsulfat	1,1	1,1
Natriumchlorid	1,6	2,5
Unlösliches	0,3	2,2
Eisenoxyd	0,04	0,07

Das krystallisirte Glaubersalz kann man entweder in großen Krystallen (Sodaform), oder in kleinen (Bittersalzform, Schneesalz) gewinnen (vergl. 6. Capitel); beide werden leider vielfach zur Verfälschung der Soda, bezw. des Bittersalzes, angewendet, weniger das letztere, weil der Preis von Glaubersalz und Bittersalz jetzt nahezu gleich steht.

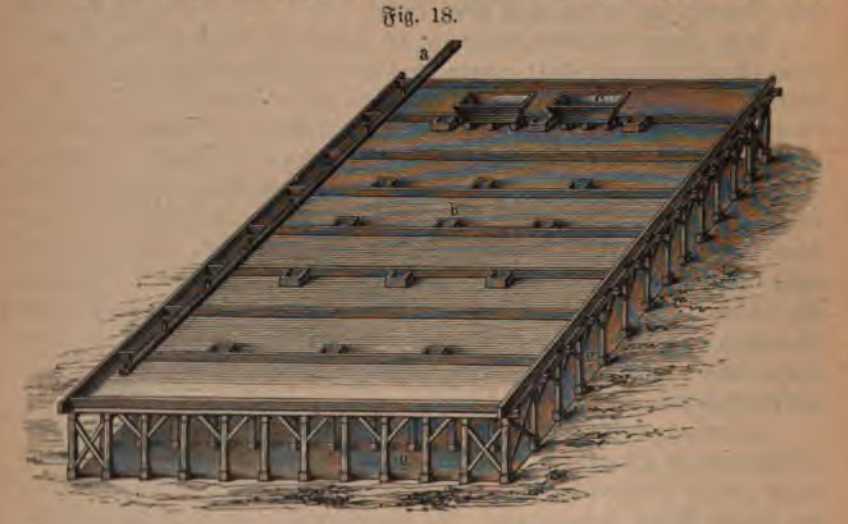
Nach obigem Verfahren wurden in der Fabrik der Vereinigten Actiengesellschaft Leopoldshall (deren Anlage von Ziervogel, Franck und Borsche herrührt) im Winter 1872/73 circa 3750 Tonnen, 1873/74 circa 7500 Tonnen, 1874/75 endlich 12500 Tonnen rohes Glaubersalz gewonnen und verarbeitet. Die Kühlapparate haben 12000 qm Oberfläche und liefern bei günstigen Nächten bis zu 150 Tonnen rohes krystallisirtes Glaubersalz in 24 Stunden. Wenn sämmtliche Fabriken in Staßfurt-Leopoldshall ihre Rückstände in ähnlicher Weise verarbeiten wollten, so könnte man 35000 Tonnen rohes krystallisirtes = 11500 bis 12000 Tonnen calcinirtes Sulfat[1]) erhalten, aber da die Anlage dazu viel Raum und Geld erfordert, so ziehen viele Fabriken die einfachere Kieseritwäsche vor. Ohnehin kommt das auf diesem Wege gewonnene Sulfat kaum billiger zu stehen, als an den meisten überhaupt dazu passenden Orten aus Kochsalz und Schwefelsäure gemachtes.

Zu obigen Beschreibungen sei aus dem vorzüglichen Handbuche der Kaliindustrie von E. Pfeiffer (1887), auf das für noch weitere Einzelheiten in Bezug auf die Staßfurter Verhältnisse verwiesen werden muß, Folgendes über die dort übliche Arbeit nachgetragen. Als Rohmaterial dient der „Löserückstand" der Chlorkaliumfabriken, mit 45 bis 55 Proc. $NaCl$, 25 bis 30 Proc. $MgSO_4$ ꝛc., und gewisse, in der Kieseritregion vorkommende Schichten von etwa gleichem Gehalt an diesen Salzen. Bei sehr niedrigem Preise von Kieserit (2 Mk. pro Tonne) kann man auch solchen direct mit Steinsalz gemischt verarbeiten. Theoretisch würde man auf 100 Thle. Magnesiumsulfat nur 97,43 Thle. Chlornatrium brauchen; in der Praxis zieht man die doppelte Menge des letzteren vor. Verwitterung befördert sehr die Verarbeitung des Rückstandes; schon acht Tage sind von wesentlichem Nutzen. Die Hauptsache, auch in Bezug auf die Kosten, ist die Darstellung der Lösung. Die beste Ausbeute erhält man dadurch, daß man den,

[1]) Nach neuerer Schätzung in Pfeiffer's Handbuch der Kali-Industrie (1887) betrug die Menge des damals im Jahre wirklich gewonnenen (krystallisirten) Glaubersalzes 10000 Tonnen, die möglicherweise zu erhaltende 50000 bis 70000 Tonnen, welche Menge jedoch nie realisirt werden würde.

nöthigenfalls durch Aufhacken oder Sprengen aufgelockerten „Löserückstand“ in Stücken von Faust- bis Kopfgröße in Holzbottiche von 5 bis 8 cbm Inhalt auf einen Lattenboden mit 1 cm weiten Löchern bringt, der mit alten Jutesäcken bedeckt ist, und sie dort mit Wasser von 45 bis 50° überrieselt. Die entstehende Lösung soll immer noch 33° warm sein und 31 bis 33° B. (= 27 bis 29° D.) zeigen, wenn sie in die Krystallisirkästen gelangt, welche Stärke bei gut verwittertem Löserückstand schon bei 1/4stündiger Berührung erreicht wird. 1 cbm Löserückstand = 1620 bis 1650 kg kann 5 cbm Lauge geben. Statt dieses älteren, aber recht guten Verfahrens wird in neueren Fabriken mehr die folgende Einrichtung angewendet, wobei das kostspielige Lockern des Rückstandes und dessen doppelter Transport wegfällt. Man läßt die Rückstände von der Auflösung des rohen Carnallits frisch und noch warm in die tiefer stehenden Apparate für die Glaubersalzarbeit ab und bringt sie dort durch 1/4 bis 1/2stündiges mechanisches

Fig. 18.



Umrühren mit Wasser und etwas Dampf zur Lösung, die im trüben Zustande 35 bis 37° B. (= 32 bis 34,5° D.) zeigt und nöthigenfalls durch Zusatz von Magnesiumsulfat oder Kochsalz corrigirt wird. Die geklärte Lösung zeigt im Durchschnitt 32° B. (= 28° D.) und enthält 8 bis 12 Proc. $MgSO_4$, 16 bis 23 $NaCl$, 1 bis 2 KCl, 2 bis 3 $MgCl_2$, 65 bis 66,5 H_2O, im Cubikmeter 102 bis 153,5 kg $MgSO_4$, entsprechend 274 bis 411 kg Glaubersalz.

Die Abscheidung des Glaubersalzes aus den, wie beschrieben, erhaltenen Lösungen geschieht durch Aussetzung der letzteren im Freien an die Winterkälte des Nachts, in flachen Krystallisirtennen (Schiffen), wie sie (nach Pfeiffer, S. 294 und 295) in Fig. 18 im Maßstabe 1 : 400 gezeigt sind; Fig. 19 zeigt eine Ecke im Maßstabe 1 : 50. Das auf Säulen, Balken und Unterzügen getragene Kühlschiff ist aus Tannenholz-Bohlen von 4 cm Dicke *e* zusammengesetzt, deren Fugen durch Kalfatern mit Hanf und Theerpech gedichtet sind; die Wandungen *f*, die eine benutzbare Tiefe von 21 cm lassen, sind außen durch Knaggen *d* gestützt.

Der Kasten ist entsprechend der Bohlenlänge in acht Abtheilungen getrennt, die eine Anzahl von Löchern *b* zum Herabwerfen des auf den (11) hölzernen Abtropfbühnen *c* erhaltenen Salzes frei lassen. Der Raum *g* unter der Tenne dient als Magazin. Die Lauge läuft durch die Rinne *a* zu. Ein solches Kühlschiff (mit Säulen ꝛc.) kostet 5400 Mk. Die Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall besitzen fünf Tennen mit insgesammt 5422 qm Oberfläche; man bekommt pro Cubikmeter Lauge 150 bis 180 kg Glaubersalz und hat öfters auf den fünf Tennen schon 150 Tonnen in einer Nacht gewonnen. Morgens um sechs oder sieben Uhr wird die Mutterlauge, die dann 25 bis 27° B. (20 bis 22½° T.) zeigen soll, abgelassen, ehe sie Zeit gehabt hat, wieder Wärme aufzunehmen. Auch eiserne Kästen der Art hat man angewendet; Beschreibung derselben und der Manipulation damit a. a. O., S. 295.



Fig. 19.

Das Rohsalz enthält noch 3 bis 9 Proc. anhängende Mutterlauge, deren 27 Proc. betragender Salzgehalt etwa zur Hälfte aus NaCl und KCl, zu 8,5 Proc. aus $MgCl_2$ und 9 Proc. aus $MgSO_4$ besteht; daneben auch geringe Mengen unlöslicher Stoffe. (Die Reinigung des Rohsalzes zu wasserfreiem Sulfat oder krystallisirtem Glaubersalz wird im 6. Capitel beschrieben werden.)

Abänderungsvorschläge zu dem gewöhnlichen Verfahren. Clemm's schon oben erwähnter Vorschlag vom Jahre 1863 war folgender. Man solle auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. (= 1 Mol.) Kieserit nehmen; weil bei gleichen Aequivalenten nur die Hälfte des Kochsalzes sich zersetzt und ein Doppelsalz, $Na_2SO_4 + MgSO_4$, entsteht. Bei der doppelten Menge Kieserit und hinreichend langem Kochen mit Wasser läßt sich alles Kochsalz zersetzen. Wird die Lösung, welche das Doppelsalz und Chlormagnesium enthält, zur Trockne verdampft und der Rückstand im glühenden Zustande mit Wasserdämpfen behandelt, so entweicht Salzsäure, und das Doppelsalz bleibt mit Magnesia gemengt zurück; durch Auslaugen trennt man diese von einander, und beim Abdampfen der Lösung schlägt sich das Natriumsulfat als wasserfreies Salz nieder. Obige Reactionen gehen aber nicht so glatt vor sich, wie Clemm es hinstellt, und sein Verfahren hat sich daher nicht bewährt. Nach Michels (Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 288) kommt das Sulfat dabei theurer zu stehen als nach der gewöhnlichen Methode.

Townsend (Engl. Pat. 1703 von 1879: Chem. Ind. 1880, S. 168) mischt 50 kg Magnesiumsulfat mit 48¾ kg Chlornatrium und erhitzt nach dem Trocknen in einer Retorte unter Einblasen von Wasserdampf; Salzsäure entweicht, während Natriumsulfat und Magnesia zurückbleiben. Andere Modificationen

seines Patentes betreffen Zusätze von Kieselsäure, Verwendung von Kainit und von Chlormagnesium und Manganoxyd (wobei Chlor frei wird). Apparate für diesen Zweck sind in seinem späteren deutschen Patente (Nr. 29 307, Fischer's Jahresb. 1885, S. 249) beschrieben.

Die erste der von Townsend patentirten Reactionen wurde von Sprenger nochmals patentirt (Engl. Pat. 728 von 1881; Deutsch. Pat. 27 965; Fischer's Jahresb. 1881, S. 219, wo auch Precht's Kritik dieses und des Kainitverfahrens gegeben ist; er findet nach seinen Versuchen das Verfahren ganz unbrauchbar).

5. Aus Kochsalz und Calciumsulfat (Gyps). Lord Dundonald's Vorschlag in dieser Richtung ist oben erwähnt worden. Der nächste Vorschlag dieser Art soll von Hobson ausgegangen sein (Wagner's Regesten, S. 29), doch kann ich kein entsprechendes englisches Patent vorfinden; es liegt vielleicht eine Verwechselung mit Wilson vor, welcher am 22. November 1838 ein Patent nahm, in dem vorgeschrieben wird, Kochsalz, Gyps und Magnesiumcarbonat in bestimmten Verhältnissen mit Dampf zu kochen; dabei bilde sich Calciumcarbonat, und aus der Lösung scheide sich beim Concentriren wasserfreies Natriumsulfat aus, während Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt, durch Kalk als Magnesia niedergeschlagen, und diese durch einen Strom Kohlensäure wieder in Magnesiumcarbonat verwandelt wird. Tilghman (engl. Patent vom 1. Februar 1847) schlägt unter vielen anderen Dingen auch vor, gleiche Theile Kochsalz und Gyps in mit Magnesit ausgekleideten Thoncylindern zum Rothglühen zu bringen und überhitzten Wasserdampf darüber zu leiten; das entweichende Salzsäuregas wird verdichtet, der Rückstand durch Auslaugen verarbeitet. Das Verfahren ist im Großen nie ausgeführt worden, und dies konnte auch nicht gelingen, und zwar nach den Versuchen von Knapp (Liebig's Jahresb. f. 1847/48, S. 1054), welcher eine anfängliche Zersetzung wohl in einem Glasrohr, nicht aber in einem Flintenlauf erhielt, wonach bei Tilghman's Verfahren die Kieselsäure eine bedenkliche Rolle zu spielen scheint.

Daß beim Zusammenschmelzen von Kochsalz und Gyps keine Zersetzung eintritt, haben Trommsdorff (Gmelin's Handb. d. Chemie, 5. Aufl. **2**, 185), Karsten (citirt in Wagner's Regesten, S. 29) und H. L. Buff (Polyt. Journ. **172**, 282; Wagner's Jahresb. f. 1864, S. 170) gezeigt; durch Zusatz von Kohlen- oder Kokespulver soll nach dem Patente von Greenshields (22. December 1852) beim Glühen und Auslaugen zwar nicht reines Natriumsulfat, aber ein viel Natriumsulfid enthaltendes Product erhalten werden, welches man mit Kleinkohlen und Calciumcarbonat im gewöhnlichen Sodaofen verarbeiten solle.

Ricklès (Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 229) glüht ein Gemenge von Anhydrit, Steinsalz und Braunstein; der Sauerstoff des Braunsteins macht aus dem Steinsalz Chlor frei, welches gasförmig entweicht, während Natriumsulfat und Kalk zurückbleiben. Man kann jedoch dabei als Maximum 15 Proc. Natriumsulfat erhalten; auch die Flüchtigkeit des Chlornatriums in der Glühhitze ist für diese (und alle ähnlichen) Methoden ein unangenehmer Umstand.

Anthon (Polyt. Journ. **171**, 138; Wagner's Jahresb. f. 1864, S. 169) bekam folgendes Verfahren in Oesterreich patentirt. Es beruht darauf, daß Mag-

nesiumcarbonat durch Gyps vollständig zersetzt wird, mit Bildung von Magnesiumsulfat und Calciumcarbonat, und darauf, daß Kochsalz und Magnesiumsulfat Natriumsulfat und Chlormagnesium geben. Man mischt gleiche Aequivalente Kochsalz, Gyps und gebrannte Magnesia mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte Wasser vom Gewichte des Kochsalzes und leitet unter stetem Umrühren Kohlensäure bis zur Sättigung ein; die Lösung wird von dem gebildeten Calciumcarbonat getrennt und eingedampft, wobei Glaubersalz auskrystallisirt und Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt. Oder man kann auch gleich von vornherein Magnesiumcarbonat nehmen und dann nur drei bis vier Stunden umrühren. Die Magnesia soll man sich verschaffen durch Brennen von Magnesit oder Dolomit, durch Niederschlagen von Chlormagnesiumlösung mit Kalk oder durch hinlängliches Erhitzen von Chlormagnesium. Eine andere indirecte Methode, aus Gyps Sulfat darzustellen, rührt von Bandiner her, der im Jahre 1832 ein bayerisches Patent darauf erhielt (Wagner's Jahresb. f. 1858, S. 102); sie ist von Fleck (diese Sammlung, Bd. II, Gr. 2, S. 131) und Reinsch (Wagner's Jahresb. 1870, S. 167) wieder aufgenommen worden; man soll fein gepulverten Gyps durch Ammoniumsesquicarbonat in Ammoniumsulfat überführen und aus letzterem durch Sublimation mit Kochsalz Glaubersalz und Salmiak darstellen.

Vogt und Figge (Deutsch. Pat. 34028) wollen Chlorkalium und Calciumsulfat, mit Magnesia gemischt, in einem Schachtofen mit Generatorgas von außen erhitzen, wobei überhitzter Wasserdampf ins Innere der Masse eingeleitet wird; ein Gemenge von Natriumsulfat, Kalk und Magnesia hinterbleibt, Salzsäure entweicht (für Natriumsulfat keinesfalls, für Kaliumsulfat wohl auch kaum möglich mit Vortheil durchzuführen).

Aus Alkalisulfitlaugen und Gyps will die Chemische Fabrik Grünau (Deutsch. Pat. 48269) Natriumsulfat darstellen, nachdem die Sulfitlaugen vorher durch Kalk neutralisirt worden sind; es fällt dann Calciumsulfit aus, das man beliebig verwerthen kann. Dazu taugliche Laugen entstehen z. B. bei der Verschmelzung von sulfosauren Salzen mit Aetzalkalien behufs Darstellung von Phenolen, als Abfalllaugen von der Cellulose-Fabrikation u. s. w.

6. **Aus Kochsalz und Ammoniumsulfat.** Dieses Verfahren, wobei der Salmiak Hauptproduct und das Glaubersalz nur Nebenproduct ist, ist schon oben erwähnt worden. Die Methode ist schon seit 1795 zu Grenelle in Frankreich, und später von Prückner, Persoz, Poole und Anderen mehr angewendet worden und wird noch viel ausgeübt. Man löst 1 Aequivalent Ammoniumsulfat und $1^1/_2$ Aequivalent Kochsalz in warmem Wasser auf, und verdampft, wobei wasserfreies Natriumsulfat sich ausscheidet; wenn die Flüssigkeit so concentrirt ist, daß ein Tropfen beim Abkühlen erstarrt, läßt man sie ablaufen, worauf der Salmiak herauskrystallisirt. Auch der unter Nr. 5 erwähnte Vorschlag von Bandiner gehört hierher.

7. **Aus Kochsalz und Aluminiumsulfat oder Alaun.** Als Nebenproduct ist diese Darstellung schon oben angeführt worden; Glaubersalz, als Hauptproduct, ist aus Alaun um 1750 von Constantin zu Welle bei Osnabrück (Wagner's Regesten, S. 33) und von Lord Dundonald 1795 aus Aluminiumsulfat (s. oben) dargestellt worden. Später wurde dieselbe Zersetzung

(nach Wagner's Regesten) von Gren, S. Hahnemann, Fuchs, Piepenbrinck und Tuhten ausgeführt; auch Pelouze und Kuhlmann's Patent von 1850 und Cunningham's von 1853 gehören noch hierher. Es wird bei diesem Verfahren theils auf Darstellung von Thonerde:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaCl + 3\,H_2O = 3\,Na_2SO_4 + Al_2O_3 + 6\,HCl,$$

theils auf solche von Aluminiumchlorid:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaCl = 3\,Na_2SO_4 + Al_2Cl_6$$

gearbeitet. Seitdem der meiste Alaun nicht mehr aus Alaunschiefer, sondern aus Schwefelsäure und Thon oder Thonerde dargestellt wird, kann eine solche Darstellung von Sulfat nicht mehr als Hauptproduct, sondern nur als Abfallproduct bei der Darstellung von Chloraluminium für Färber, Drucker &c. einen Sinn haben. Nach Versuchen von Knapp und Wagner (Wagner's Jahresb. 1866, S. 257 und 617) sollen Alaun und Chlornatrium sich gegenseitig gar nicht umsetzen; doch scheinen diese Versuche nur in der Kälte angestellt worden zu sein, und es fragt sich, ob nicht bei höheren Temperaturen eine solche Umsetzung doch stattfindet. Uebrigens ist an sich das betreffende Verfahren ohne alle praktische Bedeutung.

8. Aus Kochsalz und Eisenvitriol oder anderen Eisensalzen. Daß man mittelst Eisenvitriol und Kochsalz sowohl durch Glühen beider, als auch durch Mischen der Lösungen der beiden Salze und Krystallisiren in der Winterkälte Glaubersalz darstellen kann, ist schon längst bekannt. Das erstere Verfahren wird 1789 von S. Hahnemann, das letztere von H. van der Ballen, Lieblein, Tuhten und Wiegleb beschrieben (Wagner, Regesten, S. 30); von Lord Dundonald wird es ebenfalls 1795 angegeben (s. oben). Von Athenas wurde 1793 schon eine darauf gegründete Sodafabrik in Paris betrieben (Wagner a. a. O.). Wilson patentirte am 22. November 1838 Zusatz von Kochsalz zu einer kochenden Lösung von Eisenvitriol, wobei wasserfreies Natriumsulfat niederfällt und mit einer heißen gesättigten Kochsalzlauge gewaschen wird, um die Mutterlauge von Eisenchlorür zu entfernen. Es folgt dann eine nicht hierher gehörige Verarbeitung auf Natronhydrat mittelst gefällten Eisenhydroxydulս.

Nach Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., 4, 153, „gewinnt man in Fahlun Glaubersalz aus dem Grubenwasser, sowie aus der Mutterlauge bei der Eisenvitriolfabrikation, indem man sie mit der richtigen Menge Kochsalz vermischt, zur Trockne abdampft und glüht. Das Grubenwasser enthält mehrere schwefelsaure Metallsalze, vorzüglich Eisensalze, aufgelöst, welche im Glühen das Kochsalz zu schwefelsaurem Natron zersetzen, während sich Chlormetalle bilden und sich theils verflüchtigen, theils Chlor abgeben und Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Die gebrannte Salzmasse wird in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt, worauf man das Krystallwasser in der Wärme verjagt". Abich in Schöningen führte dasselbe Verfahren ein, und verwendete das in Lösung bleibende Eisenchlorür zur Darstellung von Berlinerblau (Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie 1847, 2, 58). Schon 1819 wird das Verfahren in einem Patente von Fuller genau beschrieben. Trotzdem wurde ganz dasselbe im Jahre 1852 von E. Thomas, Delesse und Boucard als neu beschrieben (Wagner a. a. O.).

Macfarlane (Wagner's Jahresb. 1864, S. 171) glüht getrockneten Eisenvitriol und Kochsalz in einem Luftstrome; dabei bildet sich zuerst Eisenchlorid, welches dann in Eisenoxyd und Chlor übergeht, so daß im Rückstande Natriumsulfat und Eisenoxyd bleiben. Ein Zusatz von Eisenoxyd befördert die Reaction, indem er die Masse poröser und weniger schmelzbar macht. 828 Thle. Eisenvitriol werden bei gelinder Hitze getrocknet und theilweise oxydirt, mit 352 Thln. Seesalz und 78 Thln. Eisenoxyd innig gemischt, in einem Muffelofen zu dunkler Rothgluth erhitzt und ein durch Aetzkalk getrockneter Luftstrom darüber geleitet. Die Temperatur darf nicht so hoch sein, daß Eisenchlorid sublimirt, und es muß öfters umgerührt werden. Dann entweicht nur Chlor, mit Stickstoff gemengt, nach der Gleichung:

$$2\,FeSO_4 + 4\,NaCl + O_3 = 2\,Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + Cl_4.$$

In der Muffel bleibt eine Mischung von Eisenoxyd und Glaubersalz, welche ohne Auslaugen sofort nach einem später zu erörternden Verfahren in Aetznatron und Schwefeleisen übergeführt wird. Selbst dieses Verfahren, wobei Auslaugen vermieden wird, ist noch zu theuer.

Persoz und Kuhlmann (Polyt. Journ. **134**, 394) erhielten 1850 ein Patent zur Zersetzung von Kochsalz mit Alaunschlamm, basischem Ferrisulfat, oder geröstetem Alaunschiefer; also im Wesentlichen dieselben Materialien wie die vorigen, nur schon theilweise oxydirt. Auch leiten sie beim Glühen Wasserdampf darüber, so daß die Gleichung lauten wird:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,NaCl + 3\,H_2O = 3\,Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 6\,HCl.$$

Den Rückstand wollten sie durch Auslaugen trennen.

Wie man sieht, leitet das Verfahren mit Ferro- oder Ferrisulfat auf trockenem Wege ganz zu dem Glühen von Pyrit mit Kochsalz über (gewöhnlich als Longmaid's Verfahren bezeichnet) und muß diesem nachstehen, weil dabei der Eisenvitriol nicht erst für sich dargestellt, sondern im status nascendi sofort benutzt wird.

9. **Aus Kochsalz und Kupfervitriol.** (Wilson 1838; Hunt 21. Januar 1840.)

10. **Kochsalz und Zinkvitriol.** (Hunt 1840; Boulton 23. Februar 1852; Keßler in Wagner's Jahresb. f. 1859, S. 244.) In beiden Fällen ist das Verfahren im Wesentlichen genau dasselbe, wie das von Wilson für Eisenvitriol beschriebene (s. oben); nur werden dann die Mutterlaugen von Chlorkupfer resp. Chlorzink durch Kalkmilch gefällt und die Oxyde in verschiedener Weise weiter verarbeitet. Man kann hier von einer Darstellung von Glaubersalz als Hauptproduct gar nicht mehr reden. Hierher gehört dann auch die, aber fast gar nicht in der Praxis vorkommende, Darstellung von Glaubersalz aus den Mutterlaugen von der nassen Kupferextraction und aus sonstigen Kiesabbränden (Bd. I, S. 761).

11. **Aus Kochsalz und Manganvitriol.** Barrow (Patent vom 26. Februar 1856) beschreibt dieses den vorigen ganz analoge Verfahren als Theil eines sehr complicirten und unpraktischen neuen Sodafabrikations-Verfahrens.

12. **Aus Kochsalz und Bleisulfat.** Margueritte ließ sich 1855 folgendes Verfahren patentiren. (Wagner's Jahresb. f. 1855, S. 57.) Man mischt

gleiche Aequivalente von Bleisulfat (durch Rösten von Bleiglanz erhalten) und Kochsalz und erhitzt das Gemenge anhaltend in Retorten oder Flammöfen bei starker Rothglühhitze. Es bilden sich Natriumsulfat und Chlorblei; letzteres verflüchtigt sich und wird in einem geeigneten Apparate condensirt. Der Rückstand enthält unzersetzt gebliebenes Bleisulfat und Glaubersalz, welches davon durch Auflösung getrennt wird; das Chlorblei wird durch Zusammenbringen mit Bittersalz oder Gyps wieder in Bleisulfat übergeführt; es sind also die letzteren, und nicht das nur als Träger dienende Bleisulfat, welche die Schwefelsäure liefern.

Die Reactionen sind:

$$\text{I.}\quad 2\,NaCl + PbSO_4 = Na_2SO_4 + PbCl_2$$
$$\text{II.}\quad PbCl_2 + MgSO_4 = PbSO_4 + MgCl_2$$
$$\text{(oder } CaSO_4\text{)} \qquad \text{(oder } CaCl_2\text{)}$$

Das Verfahren ist noch einmal etwas ausführlicher im Polyt. Journ. 158, 298 und Wagner's Jahresb. f. 1860, S. 179 beschrieben; es ist nie zu industrieller Anwendung gekommen; die vollständige Condensation des Chlorbleies und die Vermeidung anderweitiger Bleiverluste sind durchaus nicht zu erreichen.

13. Aus Manganhyposulfat (Dithionat). Dieses Salz wird erhalten durch Digestion von Mangandioxyd mit wässeriger schwefliger Säure und soll, nach Condy's englischem Patente Nr. 5388 von 1885, mit Nitraten, Chloriden, Acetaten der Alkalien in wässeriger Lösung behandelt werden; dadurch soll fast sämmtliches Alkali in Hyposulfat übergehen, das in der Mangansalzlösung wenig löslich ist, und durch Glühen in sehr reines Sulfat übergeführt werden kann. (Es ist mir völlig unverständlich, was der Sinn dieser Erfindung ist.)

Viertes Capitel.

Sulfat und Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure.

Dieselbe Methode, welche noch heutzutage den größten Theil alles Sulfats liefert, ist zugleich auch die älteste, nämlich diejenige, der sich schon Glauber selbst bediente. Er selbst und die nach ihm kommenden Chemiker erhielten dieses Salz zunächst als Nebenproduct bei der Darstellung der Salzsäure in gläsernen Retorten. Erst als die Fabrikation der künstlichen Soda zu Ende des vorigen Jahrhunderts durch später zu erwähnende Verhältnisse einen plötzlichen Aufschwung nahm, mußte auch diejenige des Sulfats in gleichem Maße vergrößert werden, und es trat bald der Zeitpunkt ein, wo im Gegentheil die Salzsäure Nebenproduct wurde, und in vielen Fällen ganz verloren gegeben wurde — ein Verhältniß, welches jetzt freilich schwerlich noch irgendwo vorhanden ist. Schon Leblanc selbst bereitete das ihm als Ausgangsmaterial für Soda dienende Sulfat durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure.

Gleichzeitig mußten natürlich die Apparate eine andere Gestalt als die von Glasretorten annehmen, und zwar war dies zunächst diejenige von eisernen Cylindern, wo es auf die Condensation der Salzsäure ankam, oder von offenen Bleischalen, wo dies nicht der Fall war; letztere wurden häufig durch das abgehende Feuer der Sodaöfen gefeuert und waren gewöhnlich noch mit einem Calcinirofen in Verbindung. Jedoch erst dann, als die Sodafabrikation in England festen Fuß gefaßt hatte und dort in ganz anders großem Maßstabe, als auf dem Continent, betrieben zu werden anfing, wurden auch die Apparate einer Massenproduction mehr angepaßt. Der erste, der in England Sulfat durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure darstellte, war William Losh, welcher in Frankreich Chemie studirt hatte und, im Anfange dieses Jahrhunderts nach seinem Vaterlande zurückgekehrt, in Walker am Tyne eine chemische Fabrik anlegte. Eine schwache Soolquelle, die sich dort vorfand, gab die nächste Veranlassung dazu, und im Jahre 1812 oder 1815 wurden Bleikammern errichtet, deren Producte theilweise als Vitriolöl verkauft, theilweise zur Zersetzung von Salz aus verschiedenen Quellen benutzt wurden. Die ersten Oefen zu diesem Zwecke waren aus Blei und mit Mauerwerk gefüttert; je 100 kg Salz wurden eingeführt, und die Schwefelsäure langsam aus einem Ballon durch ein Loch in der Ofendecke eingegossen; die Salzsäure entwich durch einen kurzen Schlot in die Luft. Nach drei Stunden wurde ein Pfropf in der Seite der Bleipfannen ausgezogen und die halbflüssige Masse in ein Bleigefäß abgelassen, wo sie zu einem harten Kuchen erstarrte, der zerbrochen und calcinirt wurde, um fertiges Sulfat herzustellen. Der Bleiofen, der nur sehr kurze Zeit aushielt, wurde im Jahre 1828 durch einen Ziegelofen, und 1840 von Lee in Felling am Tyne und gleichzeitig von Gamble in St. Helens durch die noch jetzt gebräuchlichen schalenförmigen gußeisernen Kessel ersetzt (Clapham, Soda Manufacture on the Tyne 1869, p. 14). Eine zweite Fabrik ähnlicher Art entstand in Blyth (nördlich vom Tyneflusse am Meere belegen) 1822, aber erst 1823 ist das Geburtsjahr der Sulfat- (und Soda-) Industrie im großen Maßstabe, weil in diesem Jahre die enorme Salzsteuer aufgehoben wurde, die einen schwunghaften Betrieb bis dahin verhindert hatte. In diesem Jahre errichtete James Muspratt eine Fabrik zu Liverpool, in der Kochsalz mit Schwefelsäure zersetzt und auch sonst der Leblanc'sche Proceß ganz durchgeführt wurde. In demselben Jahre folgten Cookson & Co. (später die Jarrow Chemical Company) in South Shields (vielleicht noch vor Muspratt) und von 1827 an entstand eine ganze Reihe von Fabriken, sowohl in Lancashire im Westen, als an den Ufern des Tyneflusses im Osten von England.

Mit Ausnahme sehr weniger Fälle (der Cylinderöfen ältester und der mechanischen Sulfatöfen neuester Construction) wird die Operation der Sulfatdarstellung in zwei Stadien ausgeführt. Man bringt zwar das Kochsalz sofort mit der ganzen erforderlichen Menge von Schwefelsäure zusammen, also auf zwei Mol. $NaCl$ ein Mol. H_2SO_4, welche damit einfach $2\,HCl$ und Na_2SO_4 geben sollten; aber wegen der Neigung der Schwefelsäure, saure Salze zu bilden, geht die Zersetzung nur stufenweise vor sich. Man stellt die Sache gewöhnlich so dar, daß sich zuerst folgende Reaction vollziehe:

I. $NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$
Kochsalz + Schwefelsäure = saures Natriumsulfat + Salzsäure

und dann ein zweites Molecül Kochsalz einwirke und folgender Vorgang eintrete:

II. $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$
saures Natriumsulfat + Kochsalz = Glaubersalz + Salzsäure.

Diese beiden Reactionen gehen jedoch keineswegs scharf von einander getrennt vor sich, und man kann nur so viel sagen, daß im Allgemeinen bei einer verhältnißmäßig niedrigen Temperatur Schwefelsäure und Kochsalz, selbst bei Ueberschuß des letzteren, hauptsächlich im Sinne der ersten Gleichung auf einander wirken, während bei höherer Temperatur das im Ueberschuß vorhandene Kochsalz auf das saure Natriumsulfat im Sinne der zweiten Gleichung einwirkt; mit anderen Worten, daß die Zersetzung des Kochsalzes erst bei höherer Temperatur, und zwar bei ziemlich starker Rothglühhitze, vollständig wird. Die beiden in der Technik meist angewendeten Arbeitsstadien fallen nicht mit diesen Gleichungen zusammen; denn während beim Zusammentreffen von 2 $NaCl$ mit H_2SO_4 nach der ersten Gleichung nur 50 Proc. der Salzsäure entwickelt werden sollten, gehen bei dem technischen ersten Stadium, in der Zersetzungsschale oder Pfanne, 66 bis 70 Proc. aller Salzsäure fort, obwohl dabei noch lange nicht Glühhitze erreicht wird.

Bei der Einwirkung der flüssigen Schwefelsäure auf das feste Kochsalz entsteht also immer erstens Natriumsulfat, gleichviel ob neutrales oder saures, als fester Rückstand und zweitens Chlorwasserstoff, der als Gas entweicht, und zu flüssiger Salzsäure condensirt werden muß, zugleich mit Wasserdampf von dem in der Schwefelsäure immer enthaltenen Wasser. Man wendet ja nie eigentliche Schwefelsäure, sondern Säure von höchstens 60° B. (71° D.) = 78 bis 80 Proc. H_2SO_4 und 22 bis 20 Proc. H_2O an. Auch in dem angewendeten Kochsalz ist mehr oder weniger Wasser vorhanden. Das Wasser entbindet sich größtentheils nicht in dem ersten Stadium der Operation (in der Pfanne), sondern erst in dem zweiten (dem Calcinirofen); mit verdünnter Schwefelsäure geht auch schon in der Pfanne viel mehr Wasser fort.

Was für eine wichtige Rolle die der Salzsäure und dem Wasser beigemengte Luft bei der Condensation spielt, wird später noch näher besprochen werden.

Vorläufig haben wir nur festzuhalten, daß neben der Darstellung des Natriumsulfats die Condensation der Salzsäure stets einhergehen muß, selbst wenn dies nur zur Verhütung einer Belästigung der Nachbarschaft geschehen müßte.

Wenn die Salzsäure für sich Hauptproduct ist, so wird die Arbeit in entsprechender Weise geändert, und zwar nicht, wie man es öfters angegeben findet, in der Art, daß man mehr Schwefelsäure als ein Mol. H_2SO_4 auf 2 $NaCl$ nimmt, sondern gewöhnlich umgekehrt so, daß man etwas weniger Schwefelsäure nimmt, als die Theorie erfordert (S. 104). Im ersteren Falle würde man freilich alle Salzsäure vollständig austreiben, aber sie würde mit gleichzeitig fortgehender Schwefelsäure verunreinigt sein; im zweiten Falle dagegen bleibt zwar etwas Kochsalz unzersetzt, aber dafür wird die entwickelte Salzsäure ganz frei von Schwefelsäure sein, und da außerdem wohl überall von den beiden Ingredientien die Schwefelsäure bei weitem das theurere ist, so wird man gerade dann einen Ueberschuß von

Kochsalz nehmen, wenn es auf die Salzsäure hauptsächlich ankommt, und der Werth des Rückstandes von (unreinem) Natriumsulfat erst in zweiter Linie kommt. Dieser Fall existirt z. B. an solchen Orten, wo wegen des hohen Preises der Kohlen eine Verwendung des Sulfats für Glas- und Sodafabrikation ausgeschlossen ist, wo aber doch für andere Zwecke Salzsäure gebraucht wird, deren Transport von den eigentlichen Centren der chemischen Großindustrie sie sehr vertheuert, und somit ihre locale Gewinnung als Hauptproduct lohnend macht. Früher, als man diesen Transport nur in Glasballons vornehmen konnte, war dies noch schlimmer als heute.

Die Rohmaterialien der Sulfatfabrikation sind folgende: Erstens Chlornatrium mit mehr oder weniger Verunreinigungen als Kochsalz oder Steinsalz; zweitens Schwefelsäure; drittens in vielen Fällen Producte, welche schon fertig gebildetes Glaubersalz enthalten, daneben aber noch entweder freies Kochsalz oder freie Schwefelsäure (Rückstände von der Cylinder-Salzsäurefabrikation und von der Salpetersäurefabrikation), Pfannenstein der Salinen ꝛc. (Das „Salpetersalz“, welches bei der Darstellung von Conversionssalpeter aus Chlorkalium und Chilisalpeter entsteht, ist wegen eines Rückhaltes von ca. 0,5 Proc. Salpeter untauglich für den Sulfatbetrieb; es greift die Pfannen, Gezähe ꝛc. zu stark an und die Salzsäure wird sehr chlorhaltig; vergl. S. 13.) Die am dritten Orte genannten Stoffe spielen stets eine sehr untergeordnete Rolle und werden fast immer nur als Zusatz zu dem Kochsalze verwendet, mit entsprechender Abänderung der Schwefelsäuremenge. Kochsalz und Schwefelsäure bleiben also die eigentlichen Rohmaterialien der Sulfatfabrikation.

Das Kochsalz ist schon auf S. 2 ff. ausführlich besprochen worden. Wir haben hier nur zu erörtern, welche der verschiedenen technischen Formen des Chlornatriums für die Fabrikation von Sulfat am günstigsten sind; in derjenigen von Salzsoole kommt es ja für die Sulfatfabrikation gar nicht in Betracht.

Das Steinsalz ist unter allen Umständen ein schlechtes Material für den vorliegenden Zweck, wenn es irgend größere Mengen von Verunreinigungen, namentlich von Calciumsulfat, enthält, wie es bei dem Salze der meisten Staßfurter Schächte der Fall ist. Ebenso schädlich ist das z. B. im englischen Steinsalz oft enthaltene Eisenoxyd. Um so reiner sind andere Arten von Steinsalz, vor allem dasjenige von Neu-Staßfurt, das in dieser Beziehung kaum etwas zu wünschen übrig läßt. Ein großer Vortheil des Steinsalzes ist es immer, daß es fast wasserfrei und nicht hygroskopisch ist; es ist daher sehr ausgiebig und dabei in seiner Beschaffenheit so regelmäßig, daß dies die Betriebsaufsicht sehr erleichtert. Diesen Vortheilen steht aber der Nachtheil gegenüber, daß man das Steinsalz behufs seiner Verarbeitung in der Sulfatpfanne zerkleinern muß, und dabei kein feines Pulver hervorbringen darf, weil sonst das Salz am Boden der Pfanne als todte, von der Säure nicht durchdringbare Masse liegen bleibt. Man darf also das Salz nur gröblich zerkleinern, etwa auf Erbsengröße, und das feine Pulver durch ein Sieb mit 3 mm lichter Maschenöffnung abtrennen; in diesem Zustande schließt es sich aber weit langsamer und schwieriger als Siedesalz auf. Unter allen Umständen ist die Arbeit mit Steinsalz in der Sulfatpfanne viel schwieriger als mit Siedesalz; man muß viel öfter und sorgfältiger umrühren, was bei

mechanischem Betriebe allerdings weniger ins Gewicht fallen wird. Für den Hargreaves-Proceß kann man das Steinsalz mit Siedesalz mengen, wie wir im fünften Capitel sehen werden. Wenn das Salz in Auflösung gebracht werden muß, etwa local für Ammoniaksoda, so ist natürlich Steinsalz durchaus brauchbar, und auch der Anhydrit wird dann zurückbleiben. Manche Arten des Steinsalzes, wie das von Cheshire, sind durch ihren Eisenoxydgehalt nicht direct verwendbar zur Sodafabrikation. Ebenso schlimm kann ein Gehalt an Thon, Chlormagnesium u. dergl. wirken.

Vom Seesalz wird in der Regel das in den Salzgärten zuerst erhaltene, trockenste als Speisesalz verwendet, wobei sein Gypsgehalt nichts schadet. Die chemischen Fabriken erhalten die zweite Qualität, welche in den Salzgärten zwischen 27 und 29° B. (23 und 25° T.) herauskrystallisirt und sehr wenig Gyps, dagegen fast 1 Proc. Magnesiumsalze enthält, und auch schon ziemlich feucht ist. Dieses Salz verbessert sich ganz bedeutend, wenn es den Winter über in großen Haufen an der Luft liegen bleibt, wobei das Regenwasser mit einigen Procenten NaCl auch die meisten Verunreinigungen wegführt. Dabei wird das vorher klein krystallinische Salz grobkrystallinisch und findet sich dann in Klümpchen von Erbsen- bis Wallnußgröße, die aber viel lockereres Gefüge als Steinsalz (wenn auch festeres als Siedesalz) haben und sich in der Sulfatpfanne leicht auflösen. Dieses Salz eignet sich vorzüglich sowohl für Sulfat, als auch zur Ammoniaksodafabrikation (vergl. Lunge, Chem. Ind. 1883, S. 228).

Das Siedesalz ist seiner physikalischen Beschaffenheit nach weitaus am besten zur Verarbeitung auf Sulfat geeignet. Die beim Soggen entstehenden, locker zusammenhängenden Krystalle desselben bilden in der Pfanne eine Art Schwamm, der die Säure aufsaugt und sich schnell in derselben auflöst; die Arbeit damit ist demnach viel leichter als mit Steinsalz. Ein Nachtheil ist aber die häufig vorkommende Verunreinigung mit anderen Salzen und der sehr wechselnde Wassergehalt, was die Betriebscontrole erschwert.

Die poröse Natur des Siedesalzes giebt sich schon darin kund, daß 1 cbm davon im Durchschnitt 689 kg wiegt, dagegen 1 cbm Steinsalz im grob gemahlenen Zustande 1220 bis 1350 kg, im fein gemahlenen Zustande 1120 kg, was bei der Berechnung des Inhaltes von Eisenbahnwagen, bei der Aufnahme von Lagerbeständen u. s. w. wichtig ist zu beachten.

Unter „Siedesalz“ versteht man gewöhnlich das grobkrystallinische Salz, das sich in den Salzpfannen bei Verdampfung unterhalb des Siedepunktes an der Oberfläche der Soole ausscheidet und durch „Soggen“ gewonnen wird; alles oben Gesagte gilt nur von diesem. Das feinkörnige, meist unreinere Salz, das während des „Siedens“ oder sonst bei wirklichem Sieden der Soole entsteht, ist seiner [illegible] weit mehr mit fein gemahlenem Steinsalz zu vergleichen, und ist [illegible] für die Sulfatpfannen nicht gut brauchbar, während es sich für [illegible]-Proceß sehr gut eignet (s. oben). Solches Salz wird in England [illegible] bezeichnet.

[illegible] wird zur Sulfatfabrikation wohl immer als unge[illegible] in Bleipfannen oder im Glover-Thurm concentrirt [illegible] Verunreinigungen betrifft, so schaden diese, so weit sie

in der Kammersäure gewöhnlich vorkommen, bei der Sulfatfabrikation nichts; nur bei dem für Glasfabriken bestimmten Sulfat muß man eisenhaltige Schwefelsäure vermeiden. Das Arsen der Schwefelsäure bleibt nicht beim Sulfat, sondern geht in die Salzsäure über und kann freilich in manchen Fällen bei dieser unangenehm sein. Die Stickstoffverbindungen kommen in zu unbedeutender Menge in gewöhnlicher Schwefelsäure vor, um Schaden zu stiften; ebenso das Blei.

Von größerer Wichtigkeit ist die Concentration der angewendeten Schwefelsäure. Am besten eignet sich eine solche von 59 bis 60° B. (69 bis 71° D.). Stärkere Säure, selbst wenn man sie kostenlos soweit concentriren kann (z. B. im Glover-Thurm), eignet sich nicht gut für den Proceß; die Entwickelung des Salzsäuregases ist dann zu stürmisch, und die Masse wird zu schnell fest, ehe sie gründlich gemischt und vollständige Zersetzung eingetreten ist. Dem Uebelstande der zu großen Concentration läßt sich freilich leicht abhelfen, nämlich durch Zumischen von Kammersäure, wie es die mit Glover-Thurm arbeitenden Fabriken meist thun. Dagegen ist die Abhilfe nicht so leicht, wenn man beim Fehlen eines Glover-Thurms es zu kostspielig findet, die Kammersäure in Bleipfannen zu verstärken. Nöthig ist es nicht, hierzu Kosten aufzuwenden, da man auf den Pyritöfen sämmtliche Kammersäure bis 60° B. (71° D.) eindampfen kann. Trotzdem verwenden noch heute ziemlich viele englische Fabriken die Kammersäure direct zur Sulfatfabrikation. So lange man damit nicht unter 56° B. (63½° D.) oder höchstens 55° B. (61½° D.) heruntergeht, ist dadurch noch kein großer Schaden geschehen; nur geht die Arbeit etwas langsamer und die condensirte Salzsäure wird etwas schwächer, und eine stärkere Säure wäre jedenfalls vorzuziehen.

Diejenigen Fabriken dagegen, welche ihre Kammersäure nicht auf 56° B. oder wenigstens 55° B. bringen, sollten die Kosten der Concentration nicht scheuen, selbst wenn sie nicht auf Verdampfung durch die Abhitze der Schwefelkiesöfen oder des Glover-Thurms eingerichtet sind. Denn schwächere Säure bewirkt nicht nur viel längere Dauer der Operation, schwierigere Condensation, schwächere Salzsäure ꝛc., sondern führt auch eine sehr schnelle Zerstörung der Sulfatpfannen herbei. Ein solcher Fall kann namentlich leicht bei Inbetriebsetzung von Fabriken eintreten, ehe ihre Schwefelsäurefabrikation ganz in Ordnung ist; sie müssen dann manchmal Tage, selbst Wochen lang, mit Schwefelsäure von 50° B. (53° D.) arbeiten, büßen dies aber meist mit frühzeitigem Verlust der Sulfatpfannen.

Apparate zur Fabrikation von Glaubersalz und Salzsäure.

Obwohl in manchen Fällen die Darstellung des Glaubersalzes nur Nebenzweck, und diejenige der Salzsäure Hauptzweck ist, so sollen doch hier alle Apparate hinter einander beschrieben werden, die eben erwähnten zugleich mit denen, welche den gewöhnlicheren Zweck verfolgen und das Sulfat als Hauptproduct behandeln.

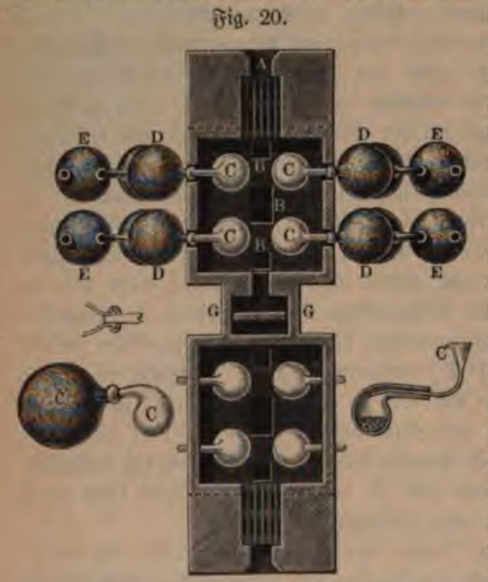
1. Fabrikation in Glasretorten.

Diese Darstellungsweise dürfte wohl nur an wenigen Orten mehr vorkommen, wo das Glas billig und die Salzsäure sehr theuer ist, denn man wendet Glas-

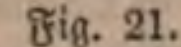
retorten nur da an, wo letztere das Hauptproduct ist. Sie hat den Vortheil, völlig eisenfreie Säure zu liefern.

Fig. 20 bis 22 (nach Payen's Précis 1, 415) zeigen diese Vorrichtung. Das Feuer in *A* geht durch den Canal *B'* und die Füchse *B*, umspült die Retorten *C*, deren Hälse entweder direct (wie bei *C'*) in Glasvorlagen münden, oder (wie es *D* zeigt) erst in einen tubulirten Glasballon eintreten, aus dem die Säure in die Thonvorlagen *EE* (gewöhnlich drei) fließt, worin die Dämpfe völlig condensirt werden. Dabei trennt man auch die Säure nach den verschiedenen Reinheitsgraden; die erste Thonflasche enthält die unreinere Säure, und man schlägt darin gar kein Wasser vor; die zweite und dritte, worin Wasser vorgeschlagen wird, werden reinere Säure enthalten. Das Salz wird in die Retorten eingefüllt, nachdem man ihre Hälse aufwärts gerichtet hat; dann werden sie seitlich gerichtet und *C''* zeigt, wie die Schwefelsäure vermittelst eines Trichters mit langer, gebogener Röhre eingegossen wird; sogleich darauf legt man die Vorlagen an, welche mit sechs Aequivalent Wasser für ein Aequivalent Kochsalz beschickt sind, und giebt Feuer.

Fig. 20.



Nach der hier abgebildeten Feuerungs-Einrichtung liegen je vier Retorten in einem Ofen, und je zwei Oefen münden in einen gemeinschaftlichen Kamin mit

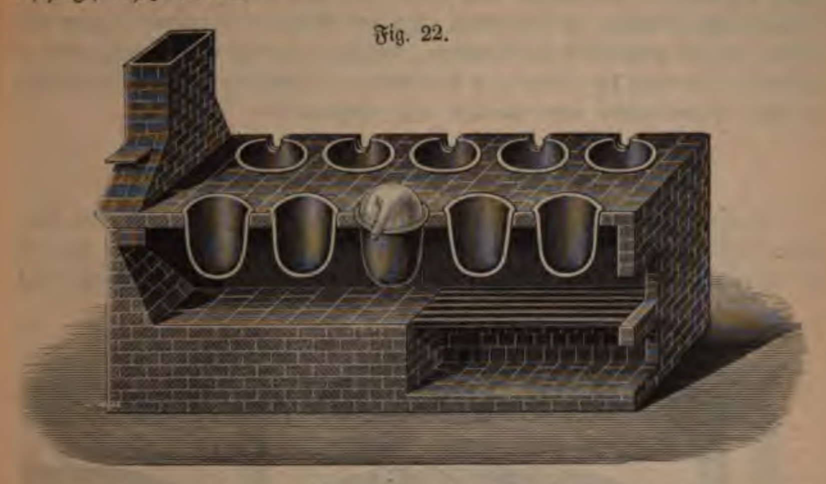

Fig. 21.



einer kurzen Trennungsmauer zur Abhaltung eines schädlichen Gegenzuges. Die einzelnen Retorten werden durch eine lose Ziegelmauer, welche nach jeder Operation weggenommen wird, vor der directen Wirkung des Feuers geschützt. In Deutschland wendet man (oder wendete man früher, als man überhaupt noch so arbeitete) lieber eigentliche Galeerenöfen an, wie sie Fig. 21 zeigt, wobei die Retorten

in eisernen Sandbädern oder auch über freiem Feuer, aber dann mit einem Lehmbeschlage, erhitzt werden.

Fig. 22.



Da bei Anwendung gleicher Aequivalente ($2\,NaCl + 1\,H_2SO_4$) von Salz und Schwefelsäure ein zu schwerflüssiger Rückstand von neutralem Natriumsulfat

Fig. 23.



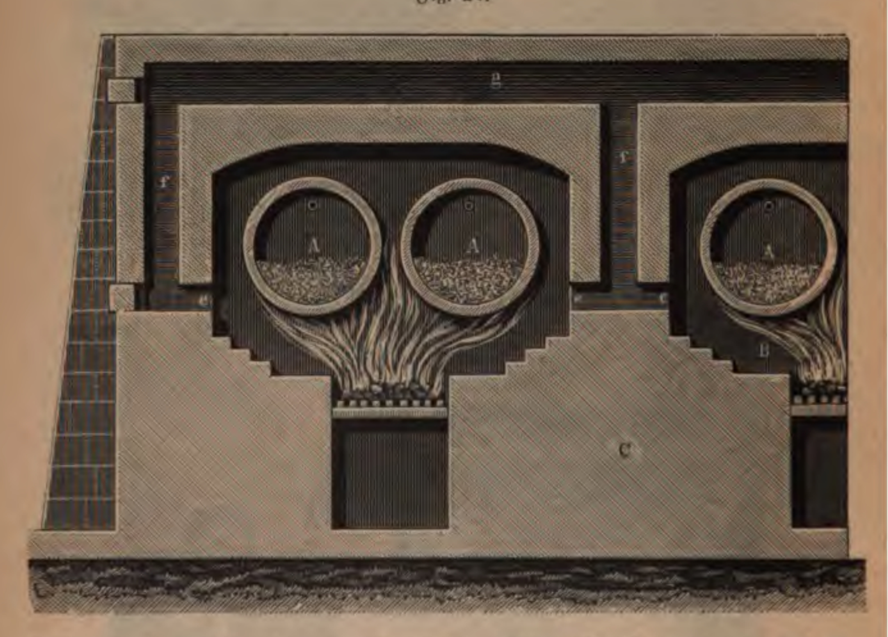
in der Retorte bleibt, der sie beim Erkalten zersprengt, so muß man, wenn man die Retorten mehrere Mal gebrauchen will, bedeutend mehr Schwefelsäure, nämlich

etwa das dreifache Aequivalent, zusetzen, und dann den Inhalt der Retorten noch flüssig ausgießen. Dabei läuft man wieder Gefahr, eine mit Schwefelsäure stark verunreinigte Salzsäure zu bekommen. Wo das Verfahren überhaupt angewendet wurde, wurden wohl meist die Retorten zerschlagen, um den Glaubersalzkuchen zu gewinnen, und dann die Scherben in benachbarten Glashütten mit verhältnißmäßig geringen Kosten wieder eingeschmolzen und ausgearbeitet.

2. Darstellung in Eisenretorten (Cylindern).

Auch dies geschieht nur, wo die Salzsäure Hauptzweck ist, gestattet aber schon einen bedeutend größeren Fabrikations-Maßstab, als die Glasretorten. Fig. 23 bis 29 zeigen eine solche Einrichtung, ebenfalls nach Payen. Je zwei Cylinder *AA*

Fig. 24.

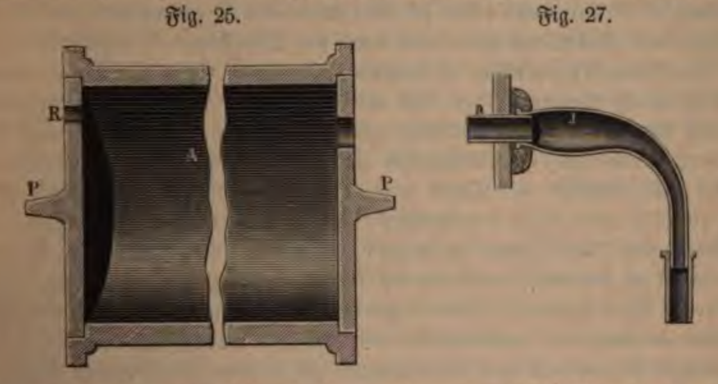


liegen in einem Ofen, deren gewöhnlich eine größere Anzahl an einander gebaut sind. *B* ist die Feuerung *C* das Zwischenmauerwerk, *D* das Feuergewölbe; *ee* die Füchse, welche sich in die Züge *f* und *g* fortsetzen, die nach einem allen Oefen gemeinschaftlichen Kamine gehen. Das hintere Ende der Cylinder wird verschlossen, entweder durch eine gußeiserne Platte, oder durch eine Mauer aus Ziegeln mit sehr engen Fugen, und mit einem Mörtel aus 1 Thl. plastischem und 1 Thl. gebranntem Thon. [Diese letztere Einrichtung scheint höchst unpraktisch gegenüber dem Angriff der schmelzenden Masse; eine runde Platte von Stein oder von Chamottemasse in einem Stück ist unbedingt vorzuziehen.]

Das hintere Retortenende enthält ein thönernes Rohrstück *a*; daran steckt ein thönerner oder gläserner Vorstoß *J* und dieser führt nach den Thonvorlagen *I*.

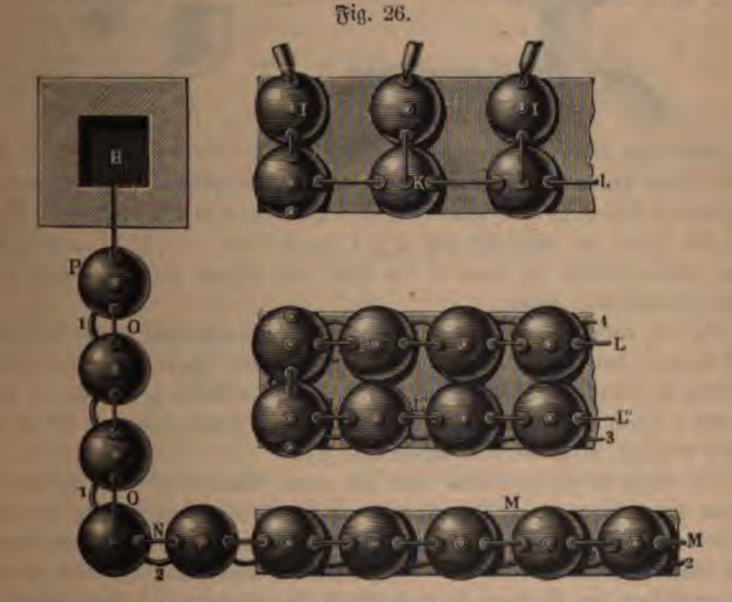
Die Fugen werden ebenfalls mit Thon, zuweilen mit Gyps verkittet. Die einzelnen Vorlagen II werden durch Verbindungsröhren KK mit einer zweiten Reihe von Vorlagen verbunden, welche sämmtlich unter einander durch die Röhren LL communiciren; am Ende der Reihe ist ein Verbindungsrohr L' mit einer dritten

Fig. 25. Fig. 27.



Reihe von Vorlagen, welche mit einer vierten durch $L''L''$ verbunden sind; eine fünfte und oft sechste Reihe $MNOP$ setzt sich schließlich bis zum Kamin H fort. Gerade diese Verbindung ist jedoch verwerflich; es liegt bei Cylindern

Fig. 26.



durchaus keine Nöthigung vor, in dem Apparate künstlichen Zug hervorzubringen; im Gegentheil wird dadurch nur eine Menge Salzsäure uncondensirt weggeführt werden und die Nachbarschaft belästigen. Die Thonvorlagen sollen und müssen die sauren Gase soweit condensiren, daß aus der letzten derselben das Gas frei aus-

strömen kann; anderenfalls darf man keinen Kamin, sondern nur einen Koksthurm anwenden (s. später).

Das vordere Ende der Cylinder wird bei jeder Operation durch einen gußeisernen Deckel mit Handhabe *P* verschlossen, mit ein wenig Thon als Kitt; die Oeffnung *R* (6 cm weit) dient zur Aufnahme des Trichterrohres von *S* zum Eingießen von Säure und wird dann durch den Thonstöpsel *S'* verschlossen.

Der Gang der Operation ist folgender. Die erste Reihe von Vorlagen wird leer gelassen, die übrigen werden halb mit Wasser gefüllt; die leere Reihe nimmt die durch überspritzende Schwefelsäure und Sulfat verunreinigte Säure auf. Die Cylinder, welche 0,66 m Durchmesser und 1,66 m Länge haben, werden mit 160 kg Salz beschickt, der Deckel wird angesetzt und lutirt, 128 kg Schwefelsäure von 60° wird durch den Trichter eingegossen [dies ist erheblich weniger als ein Aequivalent], der Trichter ausgezogen, der Stöpsel eingesteckt. Die Reaction fängt sofort an und wird durch ein erst schwaches, dann allmälig stärkeres Feuer befördert. Man kann die eisernen Cylinder leicht soweit erhitzen, daß das Kochsalz schon in neutrales Natriumsulfat übergeht, und braucht daher nicht mehr als ein gleiches Aequivalent von Schwefelsäure zu nehmen; man nimmt sogar gewöhnlich etwas weniger Schwefelsäure, weil diese theurer als das Salz ist, und

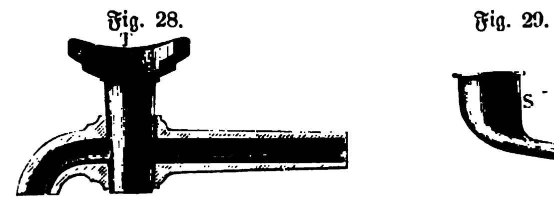


Fig. 28. Fig. 29.

man lieber von dem letzteren als von der ersteren verliert (S. 126). Die Schwefelsäure greift das Eisen um so stärker an, je verdünnter sie ist, und man sollte daher in Cylindern (nach handschriftlichen Mittheilungen von Ph. Schwarzenberg) die Säure nie schwächer als 1,734 specif. Gew. = 62° B. nehmen; in diesem Falle entwickelt sie schon in der Kälte eine Menge von Gas, und man braucht erst später zu heizen.

Die sich entwickelnde Salzsäure wird in den Thonvorlagen condensirt; nach der Abbildung hat jede ihren Hahn *T*; doch ist man schon längst dazu übergegangen, die einzelnen Thonvorlagen durch Kautschukröhren zu verbinden, oder noch besser durch Ueberlaufröhren vom Boden der einen nach der Mitte der nächsten Vorlage, in später zu beschreibender Art.

Jedenfalls streicht das Gas nach der einen Richtung *KLLL'L''MNO*, also von den Cylindern zum Kamin, während das Wasser umgekehrt in der Richtung 1, 2, 3, 4 geht, so daß also frisches Wasser mit dem schon beinahe säurefreien Gase zusammenkommt und die gebildete schwache Salzsäure sich in den vorderen Reihen der Vorlagen durch stärkeres Gas concentrirt. Man erhält im Ganzen 200 bis 208 kg Salzsäure von etwa 40 Proc. an trockener HCl [?], die am Aräometer 21 bis 22° Baumé (17 bis 18° T.) zeigt.

Das Ende der Operation wird daran erkannt, daß die Vorstöße kalt werden; man hört dann auf zu feuern und nimmt den Deckel der vorderen Cylinderöffnung

ab, was mit Hülfe eines durch die Oeffnung *R* eingesteckten Hakens leichter geschieht. [Es sollte jedenfalls, was bei Payen nicht erwähnt ist, ein Flaschenzug oder doch eine über eine Rolle gehende Kette und Haken in solcher Weise an der Front der Ofenreihe angebracht sein, daß man den Apparat leicht vor jeden Cylinder bringen kann.] Man nimmt dann mittelst einer Krücke den Kuchen von Sulfat, welcher 180 bis 184 kg wiegen wird, in einem oder mehreren Stücken heraus. Dieses Product ist nie annähernd reines Sulfat, sondern enthält stets entweder Bisulfat oder (rationeller, wo es auf die Salzsäure ankommt) Kochsalz; es hat für sich nur eine sehr geringe Verwendung zu ganz ordinärem Flaschenglase, und wird daher in der Regel an Sodafabrikanten abgegeben, welche es mit ihrem eigenen Sulfat zusammen verarbeiten, meist schon in dem Sulfatapparate selbst. Man nennt es in England cylinder-cake.

In Frankreich scheinen die Cylinderöfen schon lange fast oder ganz aufgegeben worden zu sein (s. E. Kopp in Wurtz' Dictionnaire de Chimie 2, 1567), aber in London und an einigen anderen Orten existiren sie noch bis auf die neueste Zeit, um eben dem localen Bedürfnisse nach Salzsäure zu entsprechen. In vielen Fällen ist man aber von den Cylindern abgegangen, selbst wo ursprünglich die Salzsäure als solche Hauptproduct war, und hat sich zu der viel weniger kostspieligen Fabrikation in Schalen gewendet; das dabei fallende Sulfat kann, als fester Körper, verhältnißmäßig billig auf größere Entfernungen versendet werden, und der Ueberschuß von Salzsäure über die in der Umgegend verkäufliche Menge, welcher durch die Einführung der neueren Fabrikationsweise meist bedingt wird, wird ebenfalls, in Form von Chlorkalk, in feste und versendbare Gestalt gebracht.

Im Jahre 1891 existirten nach dem amtlichen Berichte in England noch acht mit Cylinderöfen arbeitende Fabriken, die zusammen 6627 Tonnen Salz verbrauchten, in Schottland drei eben solcher. Auch in Amerika habe ich sie mehrfach gesehen.

3. Darstellung in Oefen.

Dieses ist die einzige Art und Weise, auf die das Sulfat von jeher allgemein im Großen dargestellt wurde, wo es selbst Hauptproduct ist, und die Salzsäure nur als (früher häufig lästiges) Nebenproduct auftritt.

Die Sulfatöfen, im Gegensatz zu den bisher beobachteten Operationen in Glas- oder Eisenretorten, bestehen stets aus zwei Gliedern (um von den mechanischen Oefen vorläufig abzusehen), nämlich einem aus Gußeisen oder Blei bestehenden, in dem das erste, bei niedriger Temperatur vor sich gehende Stadium der Zersetzung sich abwickelt (die Pfanne oder Schale, cuvette), und einem aus Mauerwerk bestehenden, in dem die Zersetzung bei höherer Temperatur vollendet wird (dem Calcinirofen). Früher ließ man allerdings nicht selten die ganze Operation der Zersetzung des Kochsalzes von Anfang bis Ende auf dem vertieften Herde eines Flammofens vor sich gehen, wobei sämmtliches salzsaure Gas zugleich mit der Feuerluft in den Schornstein entwich. Diese geradezu barbarisch zu nennende Fabrikationsmethode soll hier erst gar nicht näher beschrieben werden. Die Pfanne wird in allen Fällen von außen geheizt, obwohl früher manchmal

eine weitere Erhitzung von oben hinzukam, der Ofen dagegen entweder nur durch offenes Flammfeuer (gewöhnliche Flammöfen), oder theilweise direct durch die Flamme, theilweise indirect durch die Sohle (Gasöfen) oder ganz durch indirecte Hitze (Muffelöffen). Für die specielle Construction des Ofens sind Folgendes die hauptsächlich entscheidenden Momente:

1. Die Condensation der Salzsäure. Je nachdem es darauf ankommt, die Salzsäure mehr oder weniger vollständig zu condensiren, oder aber (da ja neuerdings immer eine möglichst vollständige Condensation erstrebt und durch die, noch nicht hierher gehörige Construction der Condensations-Apparate erreicht wird), darauf, ob man stärkste Salzsäure zum Verkauf, mäßig starke Säure zum eigenen Verbrauch, oder auch nur schwache Säure zum Weglaufenlassen erzeugen will, ist die Construction der Sulfatöfen selbst verschieden. Nur im letzteren Falle, wo also nur ganz schwache Salzsäure condensirt werden soll, kann man auch oben direct vom Feuer bestrichene Schalen anwenden; wo man auf Säure zum eigenen Verbrauch arbeitet, wird man den Calcinirofen entweder als Flamm- oder Muffelofen bauen; wo aber Verkaufs-Säure, also möglichst starke Säure, gemacht werden soll, zieht man fast überall die Muffelöfen vor. Der Grund aller dieser Verschiedenheiten liegt auf der Hand, nämlich daß die Salzsäure um so leichter und zu um so stärkerer Säure condensirt werden kann, mit je weniger Luft und Feuergasen sie gemischt ist.

2. Die Massenproduction mit möglichster Ersparniß an Zeit und Arbeitslohn. In kleineren Fabriken kann man Einrichtungen anwenden, welche in großen Fabriken, wo Massenproduction erstrebt wird, nicht am Platze sind, und umgekehrt. So kann man z. B. mit offenen Flammöfen mehr produciren, als mit Muffelöfen, und am meisten mit Oefen, deren Schale ebenfalls von directem Flammfeuer von oben bestrichen wird; im letzteren Falle kann freilich nur schwache Säure erzeugt werden. Die Heizung der Pfanne durch die abgehende Hitze des Calcinirofens wird bei kleinerer Production regelmäßig angewendet; bei größerer unterläßt man dies oft, wenigstens in England, weil man sonst zu abhängig in dem einen Theile des Apparates von dem Gange des anderen ist, oft auf einander warten muß, und lange nicht so viele Operationen in derselben Zeit vornehmen kann, wie bei getrennter Feuerung. Die Größe der Production beeinflußt auch selbstverständlich die Dimensionen des Ofens und der Schale, und selbst das Material der letzteren; in Eisenschalen kann man viel mehr produciren, als in Bleipfannen, weil man erstere viel mehr anstrengen kann, ohne Gefahr, sie zu beschädigen. Die intensivste Massenproduction läßt sich in den mechanischen Oefen erzielen.

3. Der Brennmaterialverbrauch. Wo Brennmaterial theuer und Arbeitslohn billig ist, walten gewöhnlich die entgegengesetzten Rücksichten ob, welche soeben als maßgebend für Massenproductionen aufgestellt worden sind; man baut dann die Oefen so, daß möglichst wenig Feuerungsmaterial verwendet wird, heizt also die Pfanne mit den Abzugsgasen des Calcinirofens, ja manchmal sogar beide mit der Abhitze eines Sodaofens, aber mit der Folge, daß man viel weniger Arbeit in einem Ofen verrichten kann, als bei directer Heizung aller Apparate.

4. Die Reinheit des Sulfats. Wo es darauf ankommt, ein möglichst eisenfreies Sulfat für Glasfabriken zu erzeugen, wendet man noch heute Bleipfannen an, wie es schon Leblanc gethan hat. So stellt man z. B. in Belgien auf diesem Wege ein Sulfat her, welches nur 0,007 Proc. Eisen enthält. Wo es dagegen auf die Reinheit des Sulfats nicht so sehr ankommt, also für Sodafabrikation, sind die Bleipfannen fast überall durch gußeiserne Schalen ersetzt worden, deren erste Einführung von 1839 datirt, wo J. C. Gamble (am 14. März) ein englisches Patent auf dieselben, an Stelle der Blei- oder Ziegelpfannen nahm, während H. Lee zu Felling bei Newcastle dieselbe Erfindung gleichzeitig gemacht hatte (s. unten S. 142). Die Bleipfannen sind gewöhnlich oblong, mit einer schiefen Seite zum Ausziehen des Sulfats; die Eisenpfannen haben zuweilen, jedoch selten, dieselbe Gestalt; fast immer sind sie flache Schalen von der Form eines Kugelsegmentes und von sehr dickem Gusse, deren Gestalt im Einzelnen später beschrieben wird.

Sulfatöfen mit Bleipfannen.

Die Sulfatöfen mit offener Flammfeuerung ältester Art sind die schon von Leblanc construirten „bastringues“, welche in Fig. 30 und 31

Fig. 30.

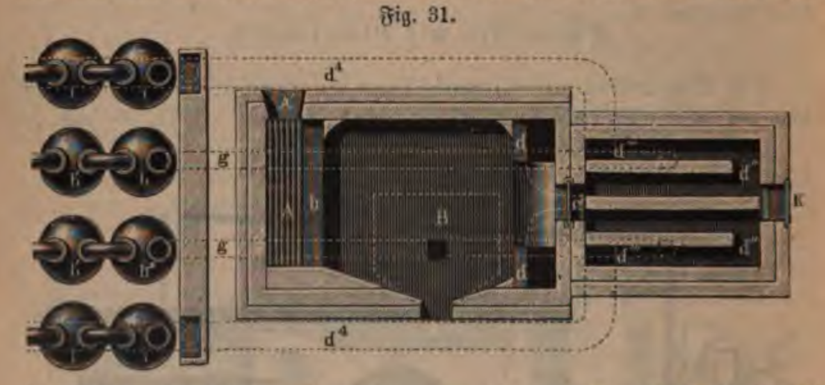


abgebildet sind. Ihre nähere Beschreibung, sowie die der Arbeit damit, findet sich in der ersten Auflage dieses Werkes, S. 49 bis 51, worauf hier nur verwiesen werden soll, da diese Oefen jetzt ganz veraltet sind; ebenso der dort S. 52 bis 55 abgebildete und beschriebene belgische Calcinirofen mit zwei Schalen.

Weitaus besser sind die später in Belgien und anderwärts eingeführten Oefen mit Bleipfannen und als Muffeln ausgebildeten Calciniröfen. Statt der aus der belgischen Staatsschrift vom Jahre 1855 in die technischen Werke übergegangenen Construction sei hier eine neuere abgebildet, die ich der Güte des Herrn K. Walter in Mailand (früher Director der chemischen Fabrik zu Ruysbroeck bei Brüssel) verdanke. Fig. 32 bis 34 geben einen Vertical-Längsschnitt und zwei Horizontalschnitte dieses Ofens an. *A* ist die Feuerung der Muffel *B*; die Flamme geht zunächst über deren Gewölbe *a* und unter dem

Obergewölbe *b*, welches doppelt gemacht ist, mit einem Luftraume *c* zur Herstellung einer schlecht wärmeleitenden Luftschicht. Dagegen sind die Luftcanäle *dd* nach außen offen und dienen zur Abkühlung und besseren Conservirung der betreffenden Ofentheile. Die Flamme fällt dann in den Zügen *ee* abwärts und geht dann in den Canälen *ff* unterhalb des Bodens *g* der Muffel *B*; letzterer ist vorn an der Feuerbrücke besonders stark gemacht, wegen der Gefahr des Durchschmelzens; ebenso hinten. Die Oeffnungen *hh* dienen zum Ausräumen der Züge und sind für gewöhnlich zugesetzt. Vom Boden der Muffel geht das Feuer entweder durch einen Leerlauf *i* in den Kamin, oder erst unter die Bleipfannen *CC*, wobei die Schieber *kk* eine genaue Regulirung verstatten. Die Art und Weise, wie die Pfannen von unten unterstützt werden, ist aus dem Grundriß, Fig. 33, klar ersichtlich. Die Pfannen sind aus 20 mm starkem Blei und stehen auf gußeisernen Platten, welche am besten doppelt und mit 50 mm Luftraum dazwischen genommen werden, um ein schnelles Schmelzen der Pfannen zu verhüten. Kleinere Löcher lassen sich im Ofen selbst ausbessern; man kann sogar

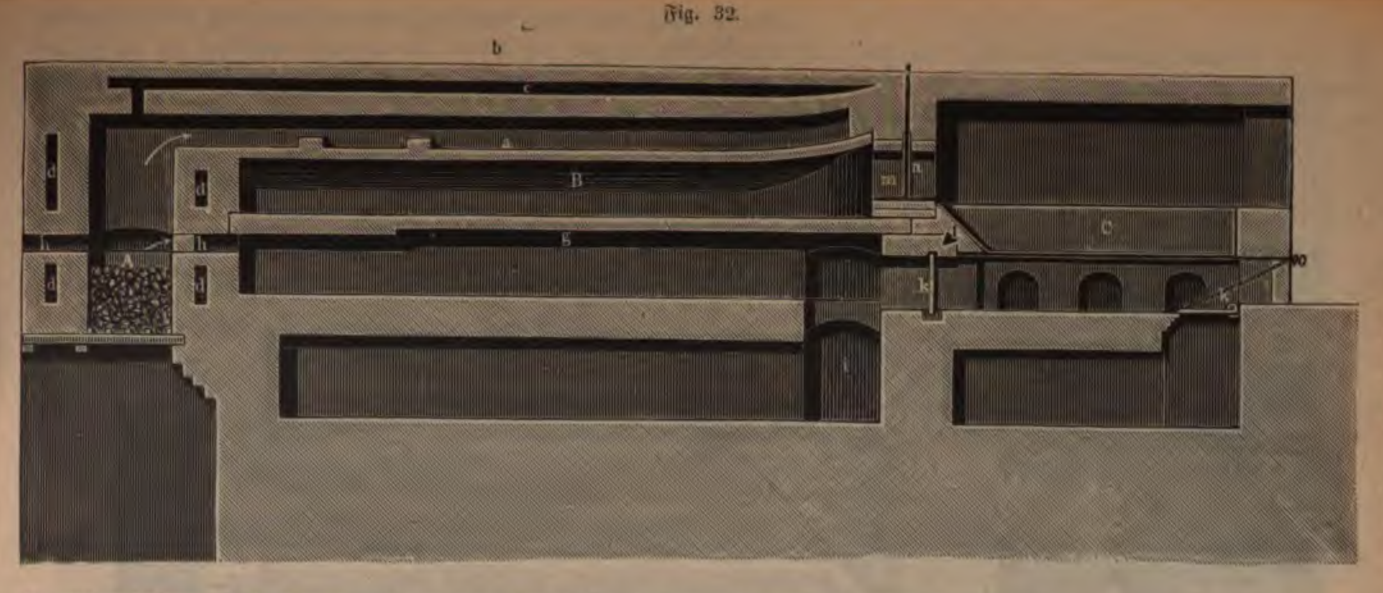
Fig. 31.



eine Pfanne gehen lassen, während die andere reparirt wird. Auch hier ist noch ein Luftcanal *l* zur Abkühlung vorhanden. Die Seitenwand der Pfannen ist nach der Ofenseite zu ansteigend gemacht, um die halbfertige Charge leichter durch den Communicationscanal *m* nach der Muffel *B* hinüberschaffen zu können. Der Schieber *n* braucht für gewöhnlich nicht offen zu sein, da auch das Gas aus der Muffel reich an Salzsäure ist und sich mit dem aus der Pfanne mischen darf; nur wenn man schwefelsäurefreie Pfannensäure für sich darstellen und von der schwefelsäurehaltigen Ofensäure trennen will, muß man den Schieber *n* herunterlassen. Das fertige calcinirte Sulfat wird aus den Arbeitsthüren *oo* in die Ausziehkästen gezogen, in welchen es gleich ins Magazin abgefahren oder erst erkalten gelassen wird.

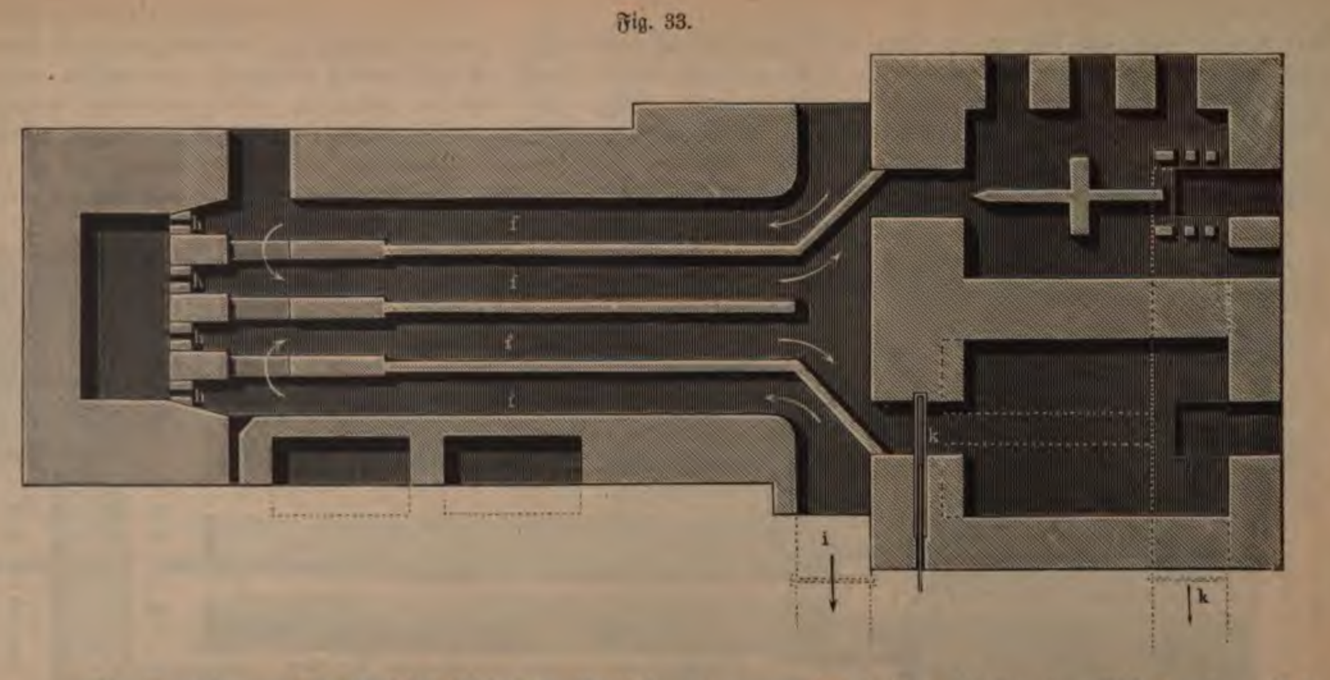
Dieser Ofen liefert bei forcirter Arbeit bis 5000 kg Sulfat in 24 Stunden. Seine genauen Dimensionen sind: Totallänge 11,92 m, Breite des Calcinirofens (auswendig) 3,40 m, der beiden Pfannenöfen (auswendig) 5 m, Rost 0,8 m breit, 1,8 m lang; Höhe der Feuerbrücke über dem Roste 1,8 m. Dicke der Mauern des Feuerraumes an beiden Längsseiten desselben 600 mm; Luftcanäle 100 mm weit. Tiefe des Zuges über der Muffel 300 mm; Stärke des oberen

Fig. 32.



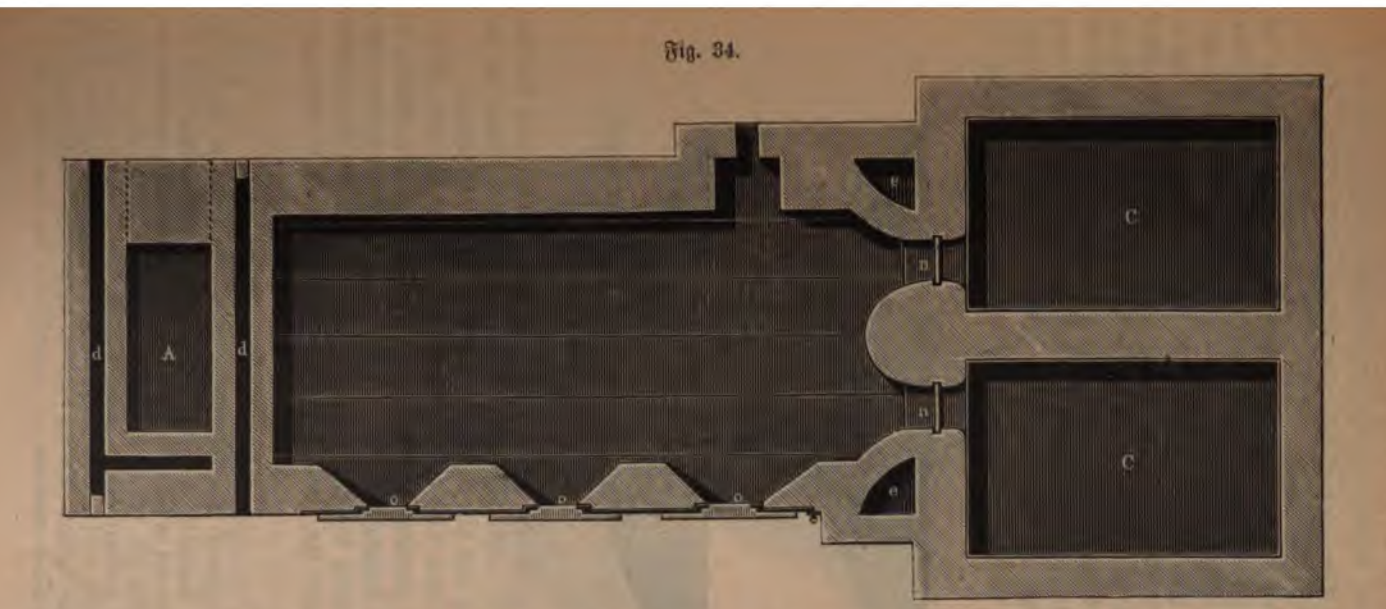
Gewölbes 500 mm (mit innerer 120 mm dicker Luftschicht), des Muffelgewölbes selbst 100 mm, mit einigen verstärkenden Gurtbögen, wie in der Zeichnung. Dicke des Muffelbodens 80 mm, vorn und hinten jedoch 200 mm. Inwendige Länge der Muffel 5,94 m, Breite 2,40 m, bis zu den Arbeitsthüren 2,80 m; Höhe bis zum Widerlager des Gewölbes 220 mm, bis zur Scheitelhöhe 560 mm. Höhe des Feuercanales unter der Muffel 700 mm (in der Mitte). Höhe der Feuercanäle unter den Pfannen 500 mm. Communication zwischen dem Innern der Pfannen und der Muffel 540 mm hoch, 400 mm breit. Communication zwischen dem Feuercanal unter der Muffel und jeder der Pfannen 500 mm im Quadrat. Pfanne selbst 20 mm stark, 2,40 m lang am Boden, 2,80 m lang oben, 1,80 m breit, 440 mm tief.

Fig. 33.



Die Anwendung eines Muffel-Calcinirofens ist übrigens, namentlich bei einem tief liegenden Schlackenroste, wie der gezeichnete, und bei nicht zu starkem Zuge, durchaus nicht nothwendig zur Erzielung eines für Glasöfen hinreichend guten Sulfats, und ist für die belgischen Fabriken nur wegen der besseren Condensation der Salzsäure obligatorisch gemacht worden. Ueber die Construction der Muffelöfen in dieser Beziehung wird unten Näheres folgen.

Fig. 34.



In einer Fabrik, welche ausschließlich Sulfat für Glasfabrikation herstellt, beobachtete ich folgende Arbeitsweise. Die Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure erfolgt in verhältnißmäßig sehr kleinen Bleipfannen, was aber gerade gestattet, sie so genau zu controliren, daß man sie schon in der Pfanne bis 75 Proc. treiben kann, d. h. bis zu einem Punkte, wo die Masse beim Hinüberschaffen in den (in diesem Falle als Koks-Flammofen betriebenen) Calcinirofen sofort erstarrt. Würde man nur zehn Minuten länger warten, so würde die Bleipfanne schmelzen.

Sulfatöfen mit Eisenschalen.

Viel gebräuchlicher als die Sulfatöfen mit Bleipfannen sind diejenigen mit Eisenpfannen, welche jetzt überall gebraucht werden, wo man Sulfat für die Sodafabrikation bereitet. Manchmal, besonders in Frankreich, gleichen diese Pfannen in der Gestalt ganz den zuletzt beschriebenen Bleipfannen und werden auch in ganz ähnlicher Weise, wie diese, durch die Abhitze des Calcinirofens geheizt. Meist aber sind die Pfannen flache, gußeiserne Schalen[1]), von 2,7 bis 3,3 m innerem Durchmesser und 530 bis 750 mm Tiefe, bei einer Eisenstärke von 125 bis 175 mm in der Mitte des Bodens und 50 bis 75 mm am Rande, und einem Gewicht von 5000 bis 6500 kg. Der Rand selbst ist entweder ganz glatt wie in Fig. 35, oder mit einfachem, horizontalem Flantsch versehen, wie in Fig. 36,

Fig. 35.

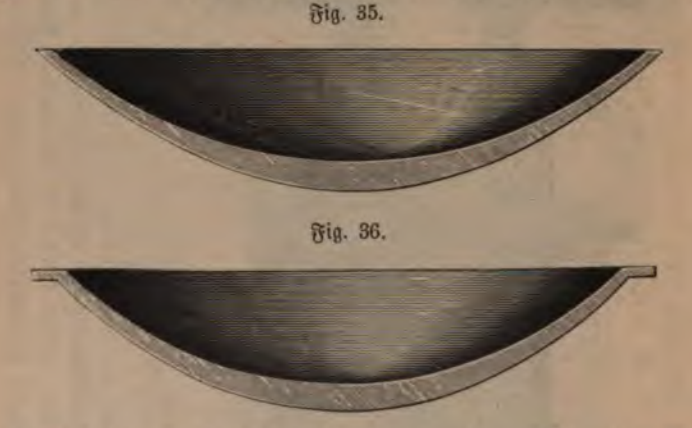


Fig. 36.

oder endlich mit einem aufrecht stehenden Rande auf dem horizontalen Flantsch, wie es Fig. 37 und 38 zeigt; diese Formen sind namentlich in Bezug auf das Uebersteigen der Masse und das Entweichen von Salzsäuregas verschieden.

Die Decke der Schale wird nämlich sehr häufig durch ein Gewölbe gebildet, welches von ihr selbst unabhängig ist, so daß bei dem Springen einer Schale dieselbe ohne Zeitverlust herausgenommen und durch eine neue ersetzt werden kann; man braucht nur dann die Vorderwand des Pfannenofens über dem Feuergewölbe wegzunehmen und wieder aufzubauen, und der Austausch geht um so leichter, als

---

[1]) Nach Henry Deacon (Chem. News 33, 160) wäre der erste Erfinder der jetzigen eisernen Schalen J. C. Gamble. Dieser patentirte am 14. März 1839 eine Art rectanguläre, flachbodige Retorten. Darauf führte H. Lee sofort (nach Bekämpfung und Niederlage des Gamble'schen Patentes) eine Art Schale in Form eines großen gußeisernen Löffels ein, dessen breitere Seite dem Arbeiter, und dessen schmälere Seite dem Calcinirofen zugekehrt war. Nun folgte wieder Gamble mit einer runden Schale (pot), kleiner und tiefer als die jetzige Gestalt, und in einer äußeren Schale zur Beschützung eingesetzt. Hieraus hat sich dann die jetzige flache, unbedeckte und dem Feuer direct ausgesetzte Schale entwickelt.

die Pfannen, schon aus anderen praktischen Rücksichten, immer so angelegt sind, daß ihre Unterseite ungefähr mit der Hüttensohle auf einer Ebene liegt, und die Feuerung sich in einer Versenkung befindet; dies geschieht nämlich, um die Arbeitsthür der Pfanne gerade in der richtigen Arbeitshöhe, d. h. etwa 0,6 bis 0,75 m vom Boden, zu haben. Bei der Anlage des Sulfathauses muß man schon darauf achten, daß hinreichend freier Raum vor dem Pfannenofen bleibe, um vermittelst einer starken Winde die Schalen herausziehen und eine neue Schale einfahren zu können, wozu ja in der Regel, gerade wegen des Stillstandes der Sulfatarbeit, eine ganze Anzahl von Leuten disponibel ist. Die Schalen haben denn auch gewöhnlich einen oder zwei angegossene Ansätze, in welche der Haken der Erdwindenkette eingreift. Die neue Schale wird auf einen niedrigen, starken Wagen aus Eisen oder starkem Holz (bogie) gesetzt und mit diesem unter das Gewölbe ein-

Fig. 37.

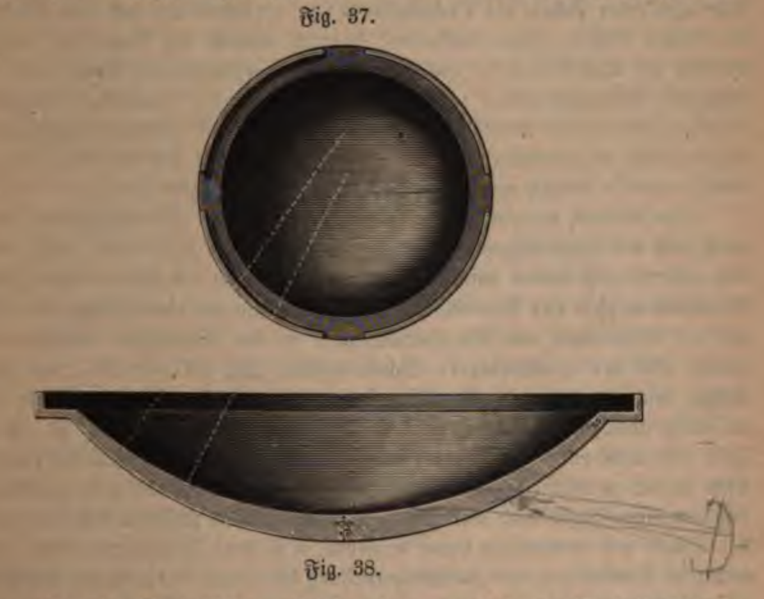


Fig. 38.

gefahren, indem die Bogie-Räder auf losen, dazu untergelegten, Flacheisenschienen leicht gleiten; die alte Pfanne wird ebenfalls, wenn Raum vorhanden ist, nach Abstützung durch Windeheber auf einen solchen Bogie gesetzt oder aber auf den Flachschienen, welche dazu mit Wagenschmiere bestrichen werden, direct herausgezogen. In den größeren Fabriken steht immer eine Pfanne bereit auf einem Bogie oder wenigstens so hoch abgestützt, daß man mit dem Bogie sofort darunter fahren kann, um keine Zeit zu verlieren, und bei energischer Arbeit gelingt auch das Auswechseln incl. aller Maurerarbeit in 12 bis 15 Stunden. In der Tennant'schen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne, wo alle Sulfatöfen in einer Reihe stehen, läuft an ihnen eine Eisenbahn vorbei, welche erstens zum Fortschaffen des Sulfats nach dem ziemlich entlegenen Sodahause dient, zweitens aber auch zum Ausnehmen gesprungener und Einsetzen neuer Pfannen vermittelst eines Krahnwagens, womit man auf der Eisenbahn an die Oefen heranfährt, die alte Schale

auf einen niedrigen Eisenbahnwagen hebt, und die neue Schale von einem eben solchen herabnimmt und einsetzt. Wo, wie hier beschrieben, das Gewölbe von der Pfanne unabhängig ist, kann man diese ziemlich viel länger als sonst im Gebrauch erhalten, wenn man sie etwa alle drei Monate um einen Viertelkreis dreht, so daß immer frische Stellen der, doch nie ganz gleichartigen, Abnutzung ausgesetzt sind; man bringt die Pfannen dadurch bis auf $1^1/_2$ Jahr Dauer.

Nicht ganz so bequem ist die Sache, wenn das Gewölbe nicht unabhängig von der Schale aufgeführt ist, sondern, wie es bei der Schale Fig. 37 und 38 der Fall ist, auf deren Rande selbst ruht; Fig. 41 bis 43 zeigen diese Anordnung. In anderen Fällen werden solche Schalen durch eine gerade, cylinderförmige Mauer, welche auf dem Schalenrande aufsitzt, und eine darüber liegende horizontale, kreisförmige Eisenplatte abgedeckt. In jedem Falle muß man bei dem Springen einer Schale das Deckgewölbe u. s. w. einreißen und nach dem Einbringen der neuen Schale wieder aufbauen; dadurch entsteht ein Aufenthalt von etwa 12 bis 16 Stunden mehr als in dem vorhin beschriebenen Falle eines unabhängigen Schalengewölbes. Die von der Mitte des Gewölbes ausgehenden Steinzeugröhren für Salzsäuregas müssen so in dem Dachgebälk aufgehängt sein, daß sie nicht weggenommen zu werden brauchen, wenn das Gewölbe eingerissen wird; wenn sie seitlich angebracht sind, fällt dies überhaupt fort.

Der Grund, warum man in vielen Fabriken eine Einrichtung der Art vorzieht, daß das Pfannengewölbe auf dem Pfannenrande selbst ruht, also jedesmal mit entfernt und wieder aufgebaut werden muß, trotz des daraus hervorgehenden Verlustes an Zeit und Arbeitslohn, ist der, daß nur auf diesem Wege mit Sicherheit ein Entweichen von Salzsäuredämpfen in den Schornstein verhütet werden kann. Bei der gewöhnlicheren Schalengestalt, Fig. 35 oder 36, wo also die Schale lose innerhalb des Gewölbes steht und entweder mit ihrem Rande gerade an dieses anstößt, oder durch eine kleine Mauer damit verbunden ist, wird der Fall sehr leicht eintreten, daß bei dem Ueberkochen des Schaleninhaltes (was eben nicht immer zu vermeiden ist) die Säure das Mauerwerk theilweise zerstört, und daß sich eine, wenn auch nur kleine, Communication zwischen dem Raume über der Schale und demjenigen unter derselben, d. h. dem Feuerraume, bildet. Schon durch die Ausdehnung und Zusammenziehung der Schale bei größeren Temperaturdifferenzen tritt leicht eine Lockerung und Ablösung der Schale von der Mauer ein, so daß Risse und andere Communicationswege obiger Art sich öffnen. Da nun aber der Zug in dem Schornsteine, welcher den Feuerraum bedient, nothwendigerweise viel stärker ist, als derjenige in dem Condensationsapparate, welcher mit dem oberen Schalenraume in Verbindung steht und das Gas aus diesem absaugen soll, so ist es unvermeidlich, daß sehr viel des in der Pfanne entwickelten Gases in den Feuerraum hinuntergesaugt wird und mithin uncondensirt in den Schornstein geht, sobald die mindeste Communication zwischen dem Raume über und unter der Pfanne stattfindet. Schon das kleinste Loch genügt hierzu, und es kann lange dauern und viel Unheil und Verlust durch das Entweichen des Salzsäuregases verursacht werden, ehe man es nur bemerkt. Diesem Uebelstande wird aber gründlich vorgebeugt durch eine Einrichtung, bei der das Gewölbe auf dem Schalenrande selbst ruht, und dieser nach oben gebogen und außen sichtbar ist, wie

es Fig. 41 zeigen wird, denn wenn auch durch ein Ueberkochen des Schaleninhaltes, was an und für sich wegen des aufrechtstehenden Flantsches nicht ganz so leicht eintritt, ein Loch in das Gewölbe gefressen wird, so muß das daraus entweichende Gas direct in den Arbeitsraum selbst hinausströmen, wird also sofort bemerkt werden; in den Feuerraum kann es überhaupt auf keinem Wege gelangen.

Bei den „Ueberdrucköfen“ (s. u.) wird übrigens der eben beschriebene Uebelstand viel weniger auftreten, und bei diesen auch die einfache Pfannenconstruction eher zweckmäßig sein.

Eine Einrichtung zur Einmauerung der Pfannen, welche in Muspratt's Chemistry, Vol. II., p. 908 abgebildet und daraus in viele andere Werke übergegangen ist, die auch von Hofmann in seinem Report of the Juries (1862) sehr gelobt wird, ist gleichwohl in den englischen Fabriken durchweg wieder aufgegeben worden. Die Pfannen sind daselbst mit eisenblechenen, kuppelförmigen Deckeln versehen, welche mit einer Ziegelschicht bedeckt sind. Die Flamme der Feuerung streicht zuerst über diese Kuppel hinweg und bestreicht dann erst den Boden der Pfanne. Das Ganze stellt also eine geschlossene, nur mit Oeffnungen für die Arbeits- und Entleerungsthür und das Gasrohr versehene, eiserne Muffel vor. Diese Construction ist complicirt und kostspielig, erschwert die Fortschaffung einer gesprungenen Pfanne und erleichtert das Entweichen von Gas in den Feuerraum beim Einfressen des kleinsten Loches in den Kuppeldeckel. Die Erhitzung von oben gewährt absolut keinen Nutzen, als den indirecten, daß die Stichflamme vom Boden abgehalten wird, was man auch durch sonstige passende Einrichtungen leicht vermeiden kann, wie unten gezeigt werden wird. In der That fand sich auch in der einzigen deutschen Fabrik, welche diese Einrichtung benutzte, die Abänderung, daß das, dort von dem Muffelofen herkommende, Feuer erst unter den Schalenboden und dann erst über die eiserne Kuppel geht; letzteres hat dann nur den Zweck durch die Erhitzung die Kuppel vor Angriff durch die Säuregase zu schützen. Diese Einrichtung war nie die herrschende in Lancashire, wie es Hofmann irrthümlich hinstellt, sondern bestand nur an ganz wenigen Orten, und ist auch daselbst, wenn nicht überall, jedenfalls meistens schon seit vielen Jahren aufgegeben worden. Damit nicht zu verwechseln ist der Umstand, daß einzelne Fabriken in Lancashire oben freistehende gußeiserne Kuppeln für die Pfanne anwenden, aber nur anstatt der gewöhnlichen Deckgewölbe, und um beim Auswechseln sie schnell heraufziehen und wieder herablassen zu können; die Pfannen haben dabei nur die gewöhnliche Unterfeuerung und stellen keine Muffeln vor. Die Kuppeln sind allerdings öfters mit Ziegeln übermauert, um sie warm zu halten und vor Angriff durch die Säure zu schützen.

Das Material der Pfanne ist von größter Wichtigkeit für ihre Haltbarkeit. Man bedenke, welche Ansprüche an eine solche Gußeisenschale gestellt werden. Sie soll den Temperaturwechsel zwischen der Temperatur des kalten Salzes und der höchstens auf 100° erwärmten Säure, und der schon schwache Glühhitze erreichenden Endtemperatur der Reaction und immer wieder zurück ertragen können, ohne zu springen; selbst das Anbacken von Krusten und die daraus folgende große locale Ueberhitzung soll sie bis zu einem gewissen Grade aushalten. Die große Dicke, welche man ihr aus Rücksicht der längeren Haltbarkeit giebt,

macht dies nur noch schwieriger. Sie soll ferner dem Angriff des Feuers von unten und dem viel schlimmeren Angriff der heißen Säuren und des schmelzenden Bisulfats von oben widerstehen. In der That kann sie, selbst unter den besten Umständen, dies nur auf gewisse Zeit thun; man rechnet, daß eine Schale gute Dienste geleistet hat, welche neun Monate lang gearbeitet und 2500 Tonnen Sulfat geliefert hat. Manchmal dauern sie länger, selbst bis 4000 Tonnen, viel öfter aber viel kürzere Zeit, und springen zuweilen schon nach wenigen Tagen. Um überhaupt haltbar zu sein, müssen sie aus einer durch die Erfahrung bestimmten, aber von den Gießereien geheim gehaltenen, Mischung mehrerer Eisensorten bestehen und mit großer Sorgfalt gegossen werden. Reines Holzkohleneisen z. B. widersteht zwar dem Springen durch Temperaturwechsel besser als Koksroheisen, ist aber zu weich und wird von der Säure schneller angegriffen. (Man vergleiche in dieser Beziehung die Untersuchungen des Verfassers über den Angriff der Schwefelsäure auf verschiedene Gußeisenarten, Bd. I, S. 126.) Föhr (Fischer's Jahresb. 1886, S. 295) tadelt mit Recht, daß man in den Gießereien Gefäße für Säuren und Alkalien, nämlich Sulfatschalen und Schmelzkessel für Aetznatron, aus derselben Mischung verfertige. Große Säurefestigkeit verlangt einen hohen Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff, mit wenig Graphit, viel Mangan und wenig Silicium. Man soll eine Probe durch Einlegen in schmelzendes Kaliumbisulfat machen; 5,6 g des Metalles sollen in 27,2 g Kaliumbisulfat höchstens 20 Proc. an Gewicht verlieren.

Die Pfannen werden natürlich in Lehmformen gegossen, aber nicht in gemauerten Dammgruben, sondern in mit starker Lehmverkleidung versehenen gußeisernen Schalen, die mit dem Boden nach oben liegen und mit vielen Löchern zum Entweichen des Gases versehen sind; ein verlorener Gießkopf von 220 mm Durchmesser und 600 mm Höhe sorgt für die Dichtheit des Gusses, in welchem selbstverständlich jede Blase absolute Unbrauchbarkeit bedingt. In England war der Guß dieser Schalen früher Monopol zweier Gießereien (R. Daglish und Comp. in St. Helens und der Widnes Foundry Company in Widnes); später haben auch andere englische Firmen, wie auch deutsche Gießereien sich darauf mit Erfolg verlegt.

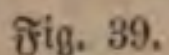
Da, wo man die Schalen aus der nächsten Gießerei nehmen muß, wie man sie bekommen kann, ist man schon deshalb gezwungen, von der directen Feuerung derselben abzustehen und sie nur durch die abgehende Hitze des Muffelofens zu heizen, wodurch die ganze Arbeitsweise eine verschiedene wird; sie dauern hier im Durchschnitt wohl selten über 1500 Tonnen Sulfat. Man wird eine um so längere Dauer der Schalen erzielen, in je dünnbreiigerem Zustande man die Mischung aus derselben in den Calcinirofen hinüberschafft.

Das Grusonwerk in Magdeburg (Deutsch. Pat. Nr. 45121) stellt Sulfatpfannen mit feuerbeständigem Boden dar. Zu diesem Zwecke wird der Boden, wie dies aus Fig. 39 ersichtlich ist, mit äußeren Rippen gegossen, die schwalbenschwanzförmige Gestalt haben; die dadurch gebildeten Hohlräume werden mit Chamotte festgestampft. Nach Auskunft der Fabrik bedienen sich einige chemische Fabriken fortlaufend solcher Pfannen und sind damit sehr zufrieden. (Die hier gegebene Zeichnung scheint nicht eine Sulfatpfanne, sondern

einen Sodaschmelzkessel zu bedeuten; für das Princip der Construction des Bodens ist dies natürlich gleichgiltig.)

Blügel (Deutsch. Pat. 4207) wollte Sulfatpfannen ganz aus Chamottemauerwerk herstellen, was sich aber begreiflicherweise nicht bewährt hat.

Es ist kaum nöthig zu sagen, daß auch die Art, wie die Feuerung der Pfannen angelegt ist (worüber später Genaueres bei Beschreibung einzelner Beispiele), und namentlich auch die Behandlung der Schalen sehr viel mit ihrer Haltbarkeit zu thun hat, und nur sehr zuverlässige und geübte Arbeiter an ihr beschäftigt sein dürfen. Wenn der Arbeiter dicke Krusten an die Schale anbacken läßt und wo möglich dieselben noch plötzlich ablöst; wenn er die Schale gegen Ende der Operation ins Glühen kommen läßt und dann sofort mit frischem Salz und Säure beschickt und dergleichen, so kann die beste Schale einen Sprung bekommen.


Fig. 39.



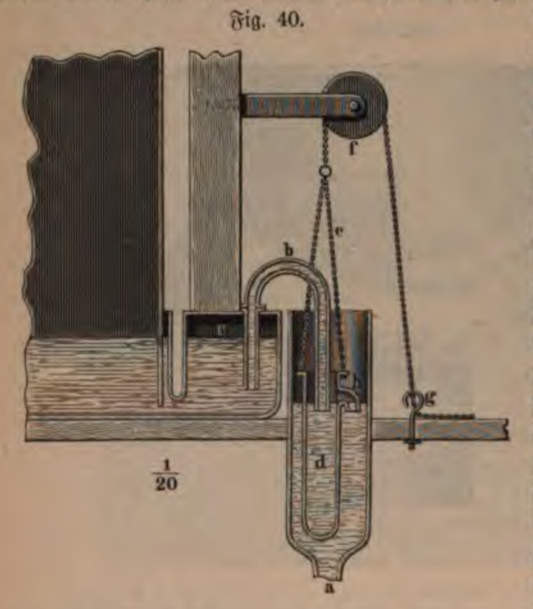
Man merkt dies meist sofort daran, daß geschmolzenes Bisulfat in den Feuerraum gelangt, und in diesem Falle ist es in den englischen Fabriken Regel, sofort die Arbeit einzustellen und die Schale durch eine neue auszuwechseln. Man kann mit einer gesprungenen Schale zur Noth noch einige Tage arbeiten, aber mit großem Verluste an Sulfat und Gas; sie zu flicken, ist ebenfalls praktisch unmöglich, da kein Nieten, Kitten und dergleichen hilft, wie man sich nach unzähligen vergeblichen Versuchen (auch des Verfassers) überzeugt hat.

Die unteren Theile der Pfannen-Einmauerung, also die eigentliche Feuerung, das Schutzgewölbe über derselben, die ringförmige, den Schalenrand tragende Mauer 2c., bleiben jedenfalls bei der Auswechselung möglichst unberührt, wenn sie nicht gerade gleichzeitig einer Reparatur bedürftig sind. In jedem Falle muß aber die Feuerung so angelegt sein, daß eine Ueberhitzung einzelner Stellen des Pfannenbodens vermieden wird, um das Springen desselben schwieriger zu machen;

namentlich tritt letzteres oft bei ungleicher Erhitzung einzelner Stellen ein, was man leicht dadurch bemerken kann, daß in diesem Falle nach dem Ausräumen die betreffenden Stellen der Pfanne stärker glühen als die anderen. Häufig liegt dies an der Verengerung oder Erweiterung eines oder weniger Füchse um wenige Centimeter, und hier muß oft der praktische Blick eines geübten Ofenbauers den Zeichnungen nachhelfen. Um die schädliche Wirkung der Stichflamme zu vermeiden, legt man entweder die Feuerung sehr tief unter die Pfanne, oder man bringt ein durchbrochenes Schutzgewölbe zwischen beiden an, wie es die Zeichnungen näher zeigen werden.

Außerhalb Englands ist es fast allgemein üblich, die Sulfatschalen durch die Abhitze der Muffelöfen zu heizen. Hierdurch wird nicht nur selbstverständlich an Brennmaterial gespart, sondern es ist auch ein Springen der Schalen durch eine Stichflamme fast ausgeschlossen, und man kann daher auch mit weniger gutem Guß vorlieb nehmen, obwohl sich dies wohl stets durch kürzere Dauer der Schalen rächen wird (S. 146). Auch in England findet man nicht selten diese Einrichtung, und zwar in sehr gut geleiteten Fabriken. In vielen anderen englischen Fabriken werden jedoch die Sulfatschalen durch ein besonderes Feuer geheizt, wodurch man allerdings von den Zufälligkeiten des Betriebes im Calcinirofen unabhängig wird und die Arbeit mehr forciren kann. Bei Flammöfen ist dies ohnehin selbstverständlich, aber auch bei Muffelöfen findet sich in England oft eine besondere Feuerung. Zuweilen ist die (sehr empfehlenswerthe) Einrichtung getroffen, daß man für gewöhnlich die Schale durch die Abhitze des Muffelofens heizt, aber für den Fall von Reparaturen das Feuer des letzteren direct in den Kaminzug gehen lassen kann.

Fig. 40.



In manchen Fabriken ist man im Stande, die Schwefelsäure, welche jedenfalls durch ein Bleirohr direct von der Schwefelsäurefabrik herüberfließt, gleich hinreichend warm, z. B. aus dem Glover-Thurm oder einem zur Mischung der Thurmsäure und Kammersäure bestimmten Reservoir, in die Pfannen einfließen zu lassen. Wo dies nicht angeht, sollte man immer eine besondere kleine Pfanne zum Anwärmen der Schwefelsäure, aus mit Blei gefüttertem Gußeisen anlegen, welche durch die Abhitze des Pfannenfeuers geheizt wird, und welche zugleich

zum Abmessen der für jede Operation nöthigen Schwefelsäure dient. Sie ist dazu mit einem gläsernen Schwimmer oder mit einem feststehenden bleiernen Maßstabe mit aufgeprägten Ziffern und dergleichen versehen. Der Ausfluß der Säure aus dem Meßkasten in die Schale wird durch einen stets gefüllten Heber bewerkstelligt, z. B. von der Form Fig. 40. Man bringt die Schwefelsäure hier auf 80 bis 100° C; ohne eine Erwärmung derselben ist die Erhaltung der Schale viel schwieriger.

Der Einlauf der Säure in die Pfanne muß ebenfalls besonders beachtet werden. Wenn man irgend Fall genug hat, so sollte man die Säure immer oben in der Mitte des Pfannengewölbes oder nahe derselben einfließen lassen; man bringt dazu gewöhnlich ein kurzes, starkes, gußeisernes Rohr an, das außen mit dem von dem Heber des Meßgefäßes kommenden Bleirohre fest verbunden ist, und innen oft in eine gußeiserne Brause zum Vertheilen der Säure in einzelne Strahlen endet. Dann fließt die Säure stets auf das schon vorher eingeworfene Salz, ohne unmittelbar mit der Pfanne in Berührung zu kommen, und auch das gußeiserne Einführungsrohr hält ziemlich lange, weil es heiß wird, und weil nie Säure in ihm stehen bleiben kann. Wenn man jedoch genöthigt ist, das Säuremeßgefäß tiefer zu legen und die Säure seitlich in die Pfanne einfließen zu lassen, so darf man dies nie am Rande der Pfanne entlang thun, weil sich dann bald eine Rinne in derselben an dieser Stelle ausfrißt, und die Pfanne sicher daselbst bald springt. Man muß dann das bleierne Rohr nach außen in ein gußeisernes einstecken, welches ziemlich weit in das Innere der Schale hineinreicht, damit die Säure bis in das Salz selbst gelangt und nicht an der Schale hinabläuft. Dieses Rohr hält nicht lange, auch wenn es besonders dick gegossen wird, kann aber, wenn seine Unterseite durchgefressen ist, umgedreht und weiter benutzt werden. Thonröhren etc. würden hier nicht anzuwenden sein, selbst wenn sie den Temperaturwechsel ohne Springen aushielten, weil die Arbeiter mit den Werkzeugen zu oft dagegen stoßen.

Sulfatöfen mit Flammfeuerung.

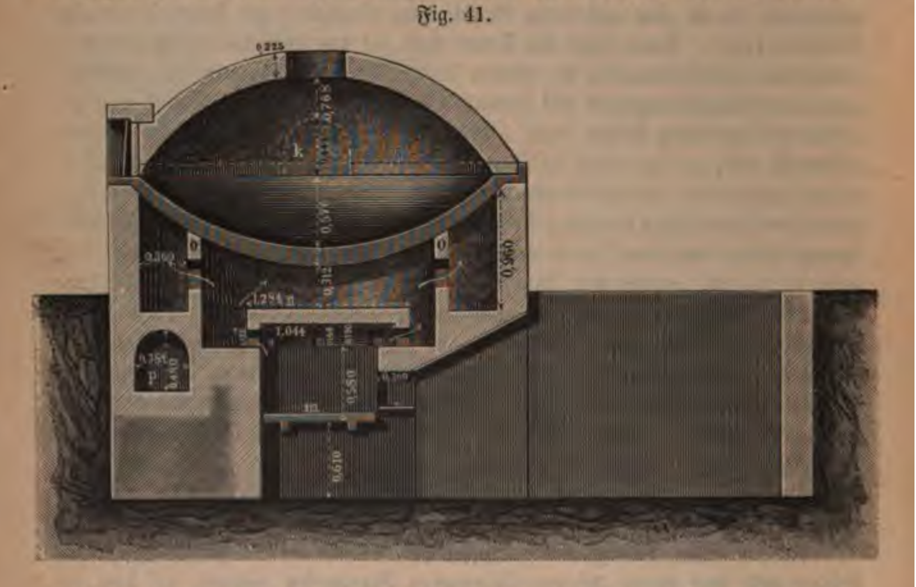
In der ersten Auflage dieses Buches (S. 65) ist ein Sulfatofen mit einer Schale und zwei damit zusammenhängenden Flammöfen gezeigt, bei dem die Flamme der letzteren noch über die Schale streicht; dadurch arbeitet letztere so schnell, daß sie zwei Oefen zu versehen vermag. Diese Einrichtung ist zwar zur Massenproduction von Sulfat geeignet, aber dabei kann man, wegen der Vermischung mit der gesammten Feuerluft, überhaupt nur ganz schwache Salzsäure, von 2 bis 4° B., gewinnen, welche nur zum geringen Theile verwendbar ist. Pfannen mit darüberstreichendem Flammenfeuer fanden sich daher auch früher nur ausnahmsweise. In neuerer Zeit, wo die Salzsäure einen sehr wesentlichen Factor für die Rentabilität der Sodafabriken ausmacht, ist eine solche Einrichtung ganz undenkbar.

Eine viel bessere Combination ist diejenige, wo die Gase aus der Pfanne und aus dem Flammofen besonders abgeführt werden. Eine aus der Praxis entnommene Construction dieser Art, welche sich in des Verfassers Erfahrung vollkommen bewährt hat, ist in Fig. 41 bis 44 wiedergegeben.

Die Zeichnung ist wohl ohne viele Erläuterungen verständlich und durch die in Metern eingeschriebenen Maße besonders praktisch brauchbar. Fig. 42 ist ein Verticalschnitt nach der Linie *AB* des Grundrisses, Fig. 43 ein Grundriß nach der Linie *CD* der vorigen Figur, Fig. 44 ein Aufriß, Fig. 45 ein Verticalschnitt nach der Linie *EF* des Grundrisses. Sämmtliche Dimensionen sind im Metermaßstab eingeschrieben. Es ist in diesem Falle eine mit aufstehendem Flantsch versehene Pfanne mit kuppelförmiger Bedachung gewählt, welche letztere freilich jedesmal abgetragen werden muß, wenn eine Pfanne auszuwechseln ist; ihre Erneuerung dauert aber nur einige Stunden, und man ist dadurch absolut sicher gegen jedes Entweichen von Salzsäuregas über den Pfannenrand direct in den Kamin.

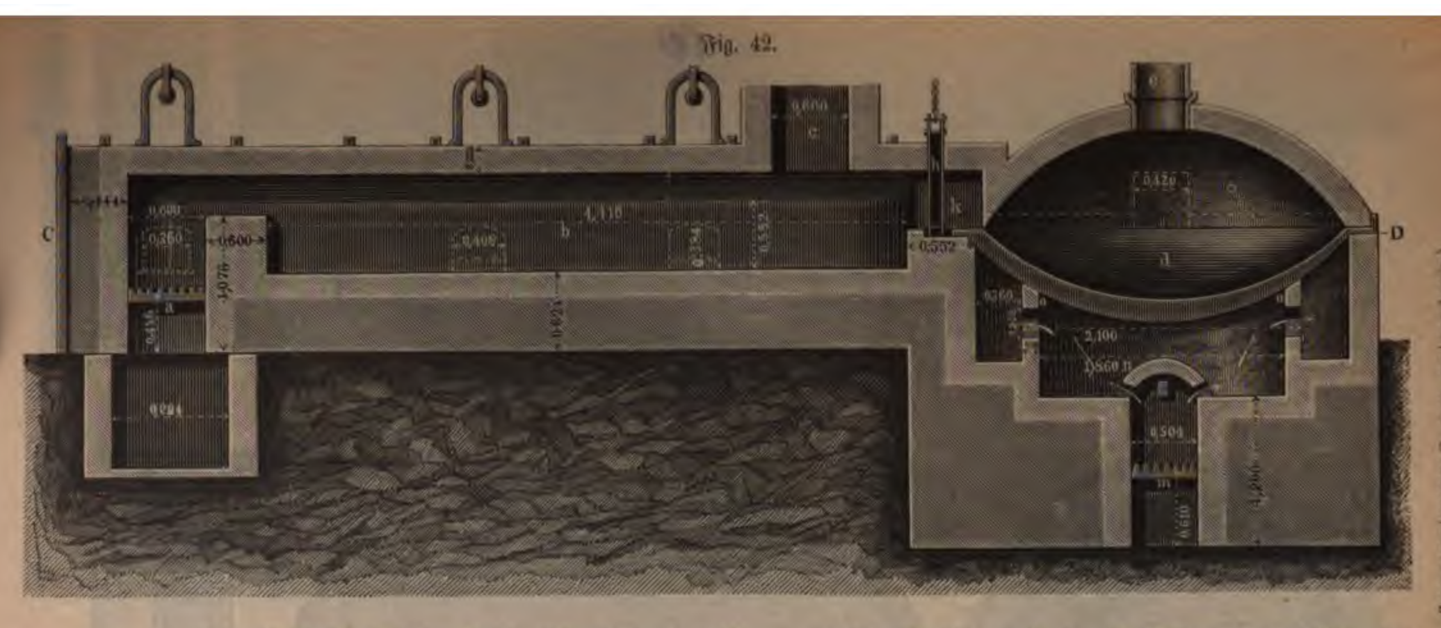
Das Feuer des Ofens geht vom Roste *a* durch den Calcinirofen *b* in das Abzugsrohr *c*, und dann in den Condensator für Ofensäure; das Gas der Pfanne *d*

Fig. 41.



unabhängig davon durch *e* in den Condensator für Pfannensäure. Der Ofen hat zwei Arbeitsöffnungen *ff* mit Auflegestangen für das Gezähe, und mit durch Rollen und Gegengewichte balancirten Thüren aus Chamotteplatten in eisernen Rahmen, wie auch die Feuerthür bei *g* es zeigt. *h* ist ein ebenso balancirter Doppelschieber von Gußeisen, welcher in einer Nuthe des Verbindungscanales zwischen Ofen und Pfanne geht und daselbst mit Salz gedichtet wird. Man verwendet solche, durch Stehbolzen auseinander gehaltene Doppelschieber, weil einfache Schieber sich ungemein schnell durch die sauren Gase an den Rändern abnutzen, nicht mehr dicht halten, und das Pfannengas aus *d* theilweise nach dem besser ziehenden Calcinirofen *b* entweichen lassen; da der Raum zwischen beiden Schiebern ebenfalls mit Salz gedichtet ist, so hält er genügend gasdicht. Der Flantsch der Pfanne ist an den Stellen *i* und *k* unterbrochen, ersteres zur Anbringung der Beschickungsthür, letzteres zum Herüberschaffen der Masse in den Ofen.

Fig. 42.



z ist der Beschickungstrichter für die Schwefelsäure, welcher, wenn Fall für diese vorhanden ist, besser nahe der Mitte des Gewölbes angebracht wird, damit die Säure in die Mitte der Pfanne in das Salz hineinfließt; sonst muß man, wie oben erwähnt, ein, freilich oft zu erneuerndes, gußeisernes Rohr anwenden. Die Zeichnung zeigt, in welcher Weise die Feuerung unter dem Pfannenboden angelegt ist, um ihn möglichst vor der Stichflamme zu bewahren und zugleich recht gleichmäßig zu erhitzen, und sind die betreffenden Dimensionen der einzelnen Füchse 2c. alle Resultate vielfacher Erfahrung. Genau dieselben Dimensionen gelten auch, wenn man es vorzieht, die Pfanne nicht, wie hier gezeichnet, mit einem auf ihrem eigenen Flantsch ruhenden Kuppelgewölbe, sondern mit einem von ihr unabhängigen Tonnengewölbe zu überspannen, um sie leichter auswechseln zu können.

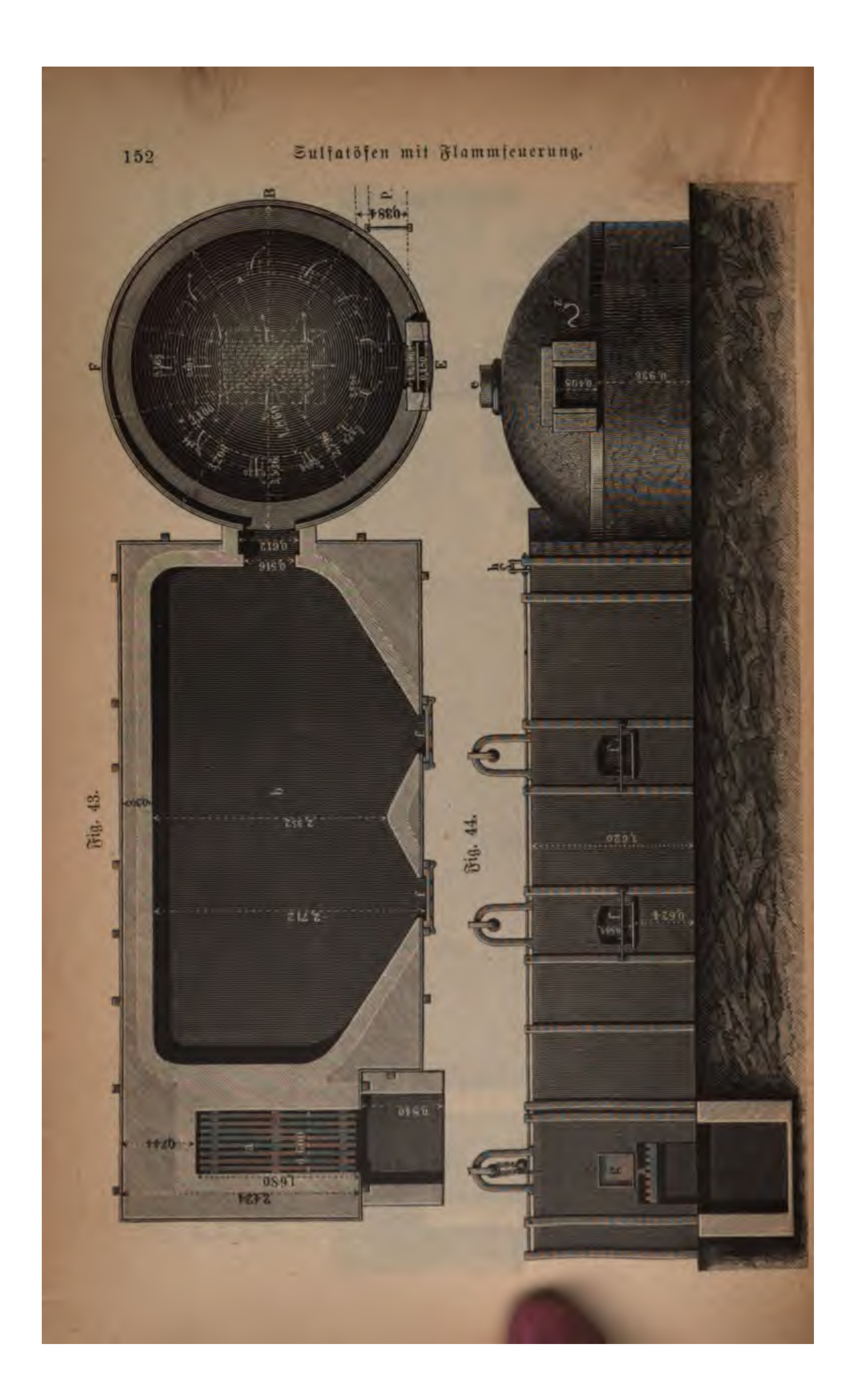


Fig. 43.

Fig. 44.

Das Feuer auf dem Pfannenroste *m* wird durch ein Gewölbe *n* überspannt, welches nur an den Seiten mit Oeffnungen von nach hinten zu größer werdendem Querschnitt durchbrochen ist; der Pfannenboden wird also gar nicht direct getroffen. Dann umspült das Feuer die Pfanne, wird aber zunächst noch durch die ringförmige Mauer *oo* auf der Stelle gehalten, und entweicht erst durch deren, ebenfalls der Zugrichtung entsprechend verschieden große Oeffnungen in den äußeren ringförmigen Raum, wo es noch den höheren Theil der Pfanne erhitzt, und dann in den Abzugscanal *p*.

In dem hier gezeichneten Falle ist die Pfanne an das Schmalende des Calcinirofens gelegt; es ist ferner ihre Bedienung von derselben Seite wie diejenige des Röstofens vorgesehen. Dies bedingt, daß die Verbindungsöffnung mit dem Ofen in rechtem Winkel mit der Beschickungsthür der Pfanne steht, und daß man das Hinüberschaffen des halb fertigen Sulfats mit einer großen, dem Pfannenboden nach gebogenen Schaufel mit sehr langem (4 m) Eisenstiel bewerkstelligen muß. Man nennt solche Pfannen in England „casting pans". Es kann aber auch die Arbeitsöffnung der Oeffnung zum Hinüberkrücken gerade gegenüber liegen; dann wird die Beschickung mit einer dem Pfannenboden nach gebogenen Krücke hinübergestoßen oder geschoben (shoving pans). Die erstere Art der Arbeit ist etwas leichter als die zweite; aber man hängt dabei eben von der Beschaffenheit des Locales ab. In manchen Fällen ist man sogar gezwungen, die Pfanne nicht an das Ende, sondern an die Mitte der Hinterseite des Calcinirofens zu verlegen; dann wird natürlich die Beschickung immer hinüber geschoben. Auch die Feuerung kann, statt seitlich, am Ende der Pfanne angebracht sein, nicht gut aber an derselben Seite wie die Arbeitsöffnung; es müßte sonst ein Gewölbe über den Vorfeuerraum gespannt werden.

In Pfeiffer's Handbuch der Kali-Industrie, S. 380 ff., finden sich Zeichnungen eines Sulfatflammofens, dessen Sohle durch das von der Pfanne abgehende Feuer erwärmt wird, während die eigene Feuerung des Calcinirofens nur über diesen und dann in die Condensation geht.

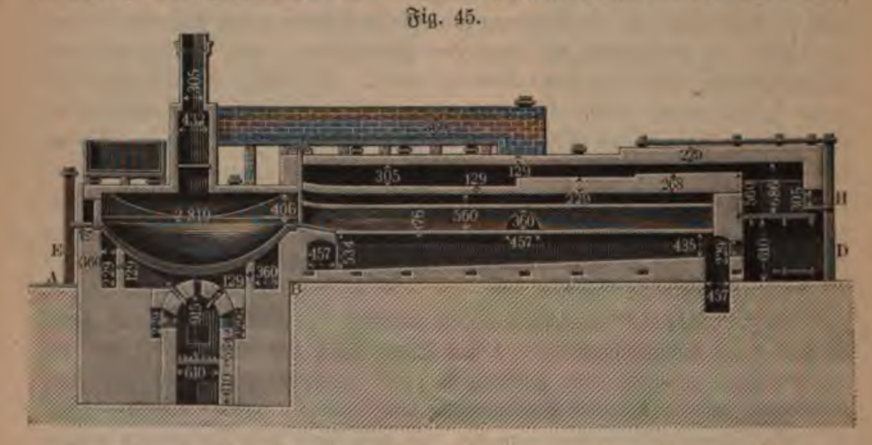
Die Flammöfen werden entweder mit Koks oder mit Steinkohlen geheizt. Das erstere ist natürlich viel theurer als das letztere, besonders da sich die billigeren Gaskoks nicht gut dazu eignen, weil sie zu schnell wegbrennen, und man schließlich mit den theureren Ofenkoks noch besser wegkommt, weil man viel weniger davon braucht. Viele Fabriken brennen sogar ihre eigenen Koks für diesen Zweck aus guten Backkohlen. Man zieht dies aber doch fast durchgängig der Kohlenfeuerung vor, weil im letzteren Falle sich sehr viel Ruß entwickelt, namentlich auch in Folge der Abkühlung der Feuergase durch die Gasentwickelung auf der Ofensohle; damit sich durch diesen Ruß die Condensationsvorrichtungen nicht verstopfen, muß man die Röhren sehr weit nehmen und die Thürme nur mit ganz lose gestellten Ziegeln füllen; auch muß man sie mit einem sehr starken Wasserstrahle speisen, welcher den Ruß von den Ziegeln immer wieder fortwäscht. Dabei ist es nicht gut möglich, starke Säure zu bekommen; die condensirte Säure von 2 bis 4° B. (1½ bis 3° D.), welche noch dazu mit Ruß sehr verunreinigt ist, eignet sich höchstens zur Kohlensäureentwickelung aus Kalkstein (für Bicarbonat), kaum selbst für Schwefelregeneration aus Sodarückstand nach dem heute ohnehin aufgegebenen

Verfahren von Schaffner-Mond. Dagegen kann man in den Condensatoren bei Koksfeuerung viel dichter gestellte Füllungen anwenden, weil es keinen Ruß giebt; man kann darin einen viel schwächeren Wasserstrahl laufen lassen und Säure von 15 bis 18° B. ($11^1/_2$ bis 14° D.) erhalten, welche zur Chlorbereitung sehr gut tauglich ist, und durch passende Mittel noch verstärkt werden kann (s. u.).

Sulfat-Muffelöfen.

Die Muffelöfen zur Calcinirung des halbfertigen Sulfats unterscheiden sich von den bisher betrachteten Flammöfen dadurch, daß bei ihnen die Flamme nicht mit der Beschickung in Berührung kommt, sondern nur indirect erhitzend wirkt, indem sie unten durch die aus Fliesen oder Ziegeln bestehende Sohle und oben durch das Gewölbe des Röstofens, welche zusammen eine geschlossene Muffel bilden, hindurchwirken muß. In Folge dessen vermischt sich das beim Calciniren entweichende Säuregas nicht mit den Feuergasen, und kann deshalb viel leichter

Fig. 45.



condensirt werden, da es sowohl viel weniger verdünnt als auch weniger heiß ist, als das Flammofengas. So stark wie das Gas aus der Pfanne ist es freilich nicht, weil ihm viel mehr Luft beigemengt ist, welche durch die weit länger offen bleibenden Arbeitsöffnungen hineinströmt; auch ist es viel heißer und endlich ist es auch weniger rein als das Pfannengas, nämlich mit der bei der Zersetzung von Bisulfat entweichenden Schwefelsäure vermischt.

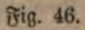
Viele Fabriken condensiren daher auch das Gas aus den Muffelöfen getrennt von dem der Pfannen, namentlich wenn sie Verkaufssäure machen; für Verbrauchssäure läßt man öfters beide in denselben Condensator gehen.

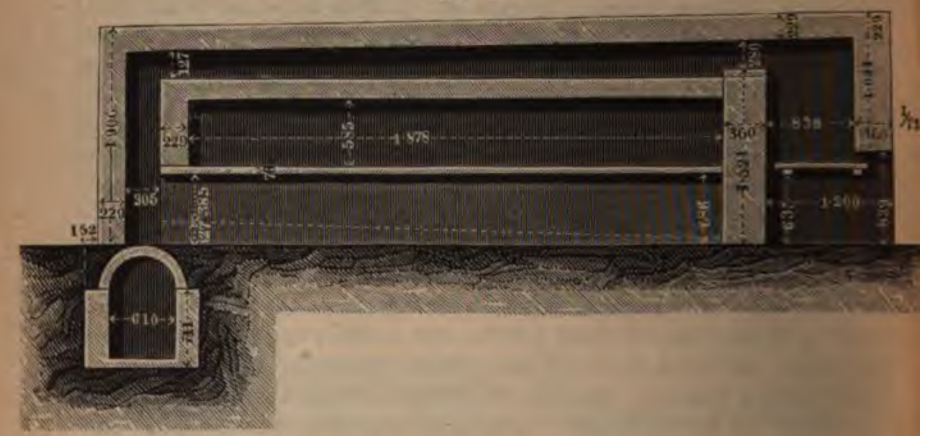
Ein Beispiel eines Muffelofens ist schon oben (Fig. 32 bis 34, S. 138 ff.) in Verbindung mit einer Bleipfanne gegeben worden. Fig. 41 bis 47, S. 71, der ersten Auflage dieses Buches zeigen eine andere Construction, wobei die Pfanne und der Ofen jedes seine besondere Feuerung hat, was bei intensivem Betriebe, wie in England, oft angebracht wird; hier sei nur der Längsschnitt, Fig. 45, gegeben.

Das Gewölbe der Muffel ist hinter der Feuerbrücke, wo es von der Stichflamme getroffen wird, einen vollen Ziegel stark und außerdem noch mit 37 mm starken dünnen Ziegeln (split bricks) belegt; diese werden in dem zweiten Drittel der Länge fortgelassen, und das letzte Drittel ist nur einen halben Ziegel stark. Das ganze Gewölbe ist mit einer zolldicken Schicht feuerfesten Thones bedeckt, welcher mit schwacher Sodalauge oder Kochsalzlösung angefeuchtet ist; dies geschieht, um sie zum leichteren Fritten zu bringen und die Gasdichtheit des Mauerwerkes zu verstärken. Es braucht wohl kaum erst erwähnt zu werden, daß das Muffelgewölbe aus den besten feuerfesten Steinen mit möglichst engen Fugen hergestellt und auf das Allersorgfältigste und Festeste gemauert werden muß. Als Gewölbehöhe empfiehlt sich 229 mm; mehr darf man nicht nehmen, weil sonst die strahlende Wärme zu wenig auf die Beschickung wirkt, und erheblich geringer kann man die Höhe nicht nehmen, wenn man nicht die Solidität des Gewölbes beeinträchtigen will. Die senkrechten Seiten sind 305 mm hoch, so daß vom Scheitel des Gewölbes bis zur Sohle 534 bis 560 mm Abstand ist. Das obere Gewölbe ist an der weitesten Stelle 304 mm von dem Muffelgewölbe entfernt; an der engsten (vorn am Ofen) nur 152 mm. Beide Gewölbe stützen sich als Widerlager auf gußeiserne Platten, welche die Außenfläche des Ofens bekleiden und natürlich durch Ankersäulen und Zugstangen zusammengehalten werden. An der Vorderseite nimmt man sie am besten 915 mm hoch, wo dann die Arbeitsthür-Oeffnungen in ihnen ausgespart sind; an der Hinterseite genügen 610 mm. Auch die Stirnwand der Feuerungen ist am besten so geschützt. Bei den gezeichneten Dimensionen genügen Gußeisenplatten von 25 mm Stärke, für jede Längsseite zehn Ankersäulen (100 mm dicke Eisenbahnschienen) und Zugstangen von 22 mm Quadrateisen oder 24 mm Rundeisen. Das Mauerwerk ist, wie überhaupt bei englischen Oefen, viel schwächer als es in deutschen chemischen Fabriken gebräuchlich ist oder früher war; die Armirung gewährt doch die nöthige Sicherheit. Die Flamme der beiden Feuerungen zieht sich auch über dem Gewölbe noch durch eine dünne Mauer getrennt hin und vereinigt sich erst am Ende der Muffel, um in mehreren Füchsen herabzufallen. Hier ist auch der Verbindungscanal zwischen Pfanne und Röstofen mit seinem Schieber angebracht. Diese Theile des Ofens müssen mit besonderer Sorgfalt gebaut sein, da er hier der Abnutzung und mithin dem Undichtwerden sehr ausgesetzt ist.

Der Verbindungscanal besteht aus einem Gewölbe mit darüberliegender Gußeisenplatte; auch seine Seiten werden am besten mit solchen Platten ausgesetzt. Der (gußeiserne) Schieber hat oben einen vorstehenden Rand, mit welchem er in einen Sandverschluß eingreift. Er nutzt sich natürlich ziemlich schnell ab, daher ist ein Doppelschieber, wie in Fig. 42, besser. Unter dem Verbindungscanal vereinigen sich die Füchse wieder zu einem einzigen Quercanale, von da geht das Feuer in sieben engen Canälen unter der Sohle der Muffel wieder nach vorn zurück, vereinigt sich wieder in einem Querzuge und wird dann endlich zum Schornstein abgeführt. Diese Construction wurde gewählt, um die Sohle der Muffel aus gewöhnlichen feuerfesten Ziegeln bauen zu können, welche man flach, also nur in 63 mm Dicke, anwendet. Noch besser legt man dünne Ziegel (split bricks) von nur 31 mm Stärke in zwei sich kreuzenden Schichten über einander. Die

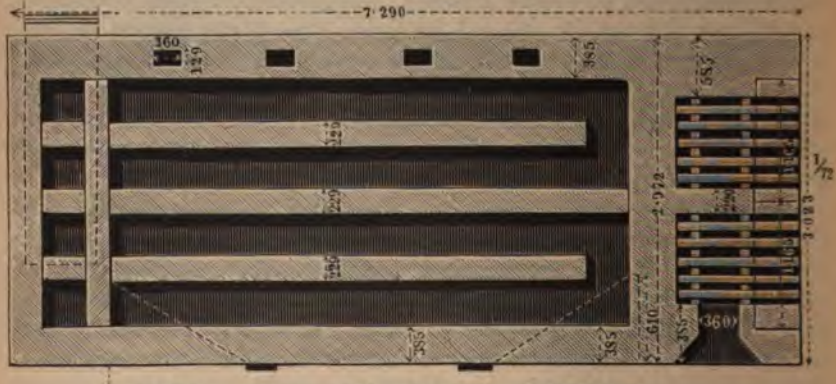
Zwischenmauern der Züge darf man nicht schwächer als eine Ziegelstärke (229 mm) nehmen, weil sie sonst zu schnell verbrennen. Die Feuercanäle sind nur 129 mm weit, um auf beiden Seiten Auflage für die Ziegel der Ofensohle zu haben; sie setzen sich nach vorn in Ausräumöffnungen fort, welche für gewöhnlich mit halben Ziegeln versetzt sind. Die Sohle dieser Feuerzüge neigt sich von einem Querzuge


Fig. 46.



nach dem anderen ziemlich stark, um das Ausräumen zu erleichtern. Man braucht schließlich noch einen seitlichen Ausführungsgang für das Säuregas, welcher dann in die Höhe steigt und sich über der Pfanne mit dem aus dieser emporsteigenden Rohre vereinigt.

Fig. 47.



Manche Fabriken bringen statt dessen ein gußeisernes Rohr an, innen und außen durch Verkleidung mit Ziegeln geschützt, welches von dem inneren Gewölbe durch den oberen Feuerraum und das Außengewölbe geht; aber dieses Rohr wird trotz der Verkleidung schnell zerstört und kann auch durch seine Volumenänderungen Risse im Muffelgewölbe verursachen.

Statt die Ofensohle aus den gewöhnlichen 229 mm langen Chamotteziegeln herzustellen, wenden sehr viele Fabriken Platten von feuerfestem Thon, bis zu 610 mm im Quadrat, an. Dann verringert sich natürlich die Anzahl der Züge unter der Sohle sehr und wird in einem Ofen der gezeichneten Größe auf vier reducirt. Ein Beispiel dieser Art ist der Ofen, welcher in Fig. 46 bis 48 wiedergegeben ist. Man sieht, wie das Feuer erst über das Muffelgewölbe geht, dann nach unten fällt, in zwei Canälen seitlich unter der Ofensohle hinstreicht und in zwei anderen Canälen in der Mitte zurückkehrt. Wenn man Chamotteplatten von ganz ausgezeichneter Qualität haben kann, welche Temperaturwechseln sehr gut widerstehen, so ist die Construction in Fig. 46 bis 48 der vorhin beschriebenen vorzuziehen, denn die weiteren Züge sind viel leichter auszuräumen. Auch sind dann viel weniger Fugen am Boden vorhanden.

Fig. 48.

Die Chamotteplatten müssen aber dazu von sehr guter Qualität sein und müssen mit über einander greifenden Rändern, wie in Fig. 49, ausgestattet sein.

Fig. 49.

Die Muffeln werden übrigens oft erheblich größer als in den Zeichnungen gemacht, z. B. 7,5 bis selbst 9 m lang im Innern; die Breite kann nicht gut größer genommen werden, wegen der Schwierigkeiten des Durcharbeitens der Beschickung. Es ist entschieden vortheilhaft, die Muffel so groß wie möglich zu machen; dabei wird erstens die Hitze des Brennmaterials besser ausgenutzt und zweitens wird die Schicht des zu verarbeitenden Stoffes dann eine dünnere, und ihre Durcharbeitung viel gründlicher.

Fig. 50.

Fig. 51 bis 54 und 56 bis 59 der ersten Auflage dieses Buches zeigen Oefen, bei denen das Feuer des Muffelofens schließlich noch die Pfanne heizt. Wir werden dieses System weiter unten bei den Ueberdrucköfen vorfinden.

Größere Dauerhaftigkeit und Gasdichtheit kann man dem Muffelgewölbe durch Anwendung von eigens geformten Ziegeln, Fig. 50, geben, die mit einer ganz dünnen Schicht von Theermörtel in einander gefugt werden; man kann da-

durch die Dicke des Muffelgewölbes auf 12 cm verringern und eine bedeutend bessere Heizwirkung als sonst erzielen.

Bair (Deutsch. Pat. Nr. 43 240; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 331) stellt eine Sulfatmuffel in der Art dar, daß ihre Decke von einer Art Rippengewölbe, von einer für die Haltbarkeit genügenden Stärke, getragen wird. An diesen Rippen sind dünne Platten aus Porcellan und dergleichen in der Art angebracht, daß sie immer auf je zwei Rippen aufliegen, so daß die darüber hinstreichenden Feuergase ihre Wärme mit Leichtigkeit an das Innere der Muffel abgeben können. Es ist durch seitliche Oeffnungen eine Einrichtung getroffen, um das innere dünne Gewölbe ganz oder theilweise ausbessern zu können, ohne das obere einreißen zu müssen (was aber jedenfalls nicht sehr bequem und sicher angehen wird).

Cliff (Engl. Pat. 1098, 1879) will statt des Doppelgewölbes ein einziges Gewölbe aus hohlen Ziegeln anbringen, so daß der Feuerzug durch die Höhlungen hindurchgeht. — Dies giebt eine in Bezug auf Leichtigkeit der Entstehung von Sprüngen in der eigentlichen Muffeldecke und Schwierigkeit des Ausbesserns derselben sicher sehr unvollkommene Construction.

Wenn man die Schale nur durch die Abhitze des Muffelofens heizt, arbeitet man meist auch langsamer als in England. Oft ist dies aber nicht mehr ökonomisch; denn was man an Kohlen erspart, wird mehr als aufgewogen durch die vermehrte Arbeit, die Häufung der Apparate 2c. In den belgischen Fabriken zersetzt nach Chandelon (Monit. Scient. 1864, p. 50) ein Muffelofen etwa 1500 bis 1800 kg Salz in 24 Stunden[1]), in Lancashire dagegen 11 000 bis 12 000 kg. (Letzteres ist übertrieben; 5000 kg Salz pro Tag ist eine gewöhnliche, 8000 kg täglich eine sehr gute Production für einen Muffelofen; 12 000 kg werden nur mit Flammöfen und auch da nur bei sehr intensiver Arbeit erreicht; meist hält man 10 000 kg schon für sehr gut.) In Frankreich und Deutschland zersetzt man selbst mit großen Muffelöfen häufig nur 2500 kg täglich, oft weniger, selten bis 4000 kg. Bei dieser langsamen Arbeit kann man freilich die Salzsäure vollständiger condensiren als bei intensiver.

Eine eigenthümliche Construction ist die in dem sechsten Bericht des englischen Fabrikinspectors S. 66 gezeichnete. Hier wird, um die Nachtheile der complicirten Construction und leichten Reparaturbedürftigkeit der Muffelöfen zu umgehen, nur die Sohle des Calcinirofens, und zwar von unten, geheizt; dadurch also der Nachtheil von Rissen im Gewölbe vermieden. Die Feuerzüge vertheilen die Hitze sehr gleichmäßig, so daß der Boden nicht zu schnell durchbrennt. Die Flamme erhitzt dann auch noch die Pfanne; man soll 33 Proc. Kohlen vom Gewicht des zersetzten Salzes gebrauchen. Das Gas der Pfanne und des Ofens, welches letztere nicht mit Feuergasen gemischt ist, geht gemeinschaftlich fort. Größere Verbreitung hat diese Construction nicht gefunden.

Darüber, ob man zum Calciniren des halbfertigen Sulfats Muffelöfen oder Flammöfen anwenden soll, sind die Ansichten getheilt; heute allerdings

[1]) Nach Chandelon's neuerem Berichte (Bull. Soc. Enc. 1871, 18, 322) zersetzen die meisten Fabriken nur bis 1800 kg; nur wenige Oefen für 3600 kg waren vorhanden.

sollte man nicht mehr im Zweifel sein, daß die ersteren unbedingt vorzuziehen sind, aber früher war dies doch nicht von vornherein ausgemacht, und die meisten Fabriken bei Newcastle on Tyne wenden noch heute Flammöfen an, während man in Lancashire und auf dem Continent für Natriumsulfat (bei Kaliumsulfat ist es anders) allgemein Muffelöfen anwendet. Auch die große Tennant'sche Fabrik in Glasgow hatte Muffelöfen; dagegen bekam die neuere Filiale dieser Firma zu Hebburn on Tyne Flammöfen. Schon dieser Umstand allein dürfte hinlänglich beweisen, daß für beide Arten Oefen triftige Gründe sprechen, und beide auch wieder ihre Fehler haben.

Die Vorzüge der Muffelöfen lassen sich auf folgende Umstände zurückführen:

1. bessere Condensation der Salzsäure;
2. größere Stärke derselben;
3. billigere Construction des Condensationsapparates;
4. Anwendung von Steinkohlen zur Feuerung;
5. Ersparniß an Schwefelsäure zur Zersetzung des Salzes.

Die Vorzüge der Flammöfen sind:

1. größere Production von Sulfat in derselben Zeit;
2. geringere Reparaturen;
3. Unmöglichkeit des Entweichens von Säuredämpfen unmittelbar in den Schornstein, ohne durch den Condensator gegangen zu sein;
4. leichtere Herstellung von hochgrädigem Sulfat.

Natürlich werden dieselben Umstände, welche als Vorzüge der Muffelöfen erscheinen, als Nachtheile der Flammöfen auftreten, und umgekehrt. Die Vertheidiger beider haben sich daher, und zwar in vieler Hinsicht mit Erfolg, bemüht, die ihrem Systeme anhängenden Uebelstände zu heben. Ich will die verschiedenen Punkte nun im Einzelnen beleuchten.

1. Condensation der Salzsäure. Es liegt ganz auf der Hand, daß es viel leichter ist, das aus Muffelöfen entweichende, ziemlich concentrirte Salzsäuregas zu condensiren, als das mit der ganzen Feuerluft zusammen entweichende, um sehr viel verdünntere und namentlich heißere Gas der Flammöfen. Insbesondere erschien eine auch nur einigermaßen ausreichende Condensation des letzteren in den früher auf dem Continent allgemein angewendeten Thonflaschen-Systemen ganz unmöglich. Deshalb sprach sich der Bericht der belgischen Untersuchungscommission im Jahre 1856 im Hinblick auf diesen Punkt so entschieden für Muffelöfen aus, daß diese durch ein Gesetz in Belgien obligatorisch gemacht wurden. Heutzutage ist man freilich über diesen Standpunkt längst hinaus. Man hat die Thonflaschen theilweise oder sogar ganz durch Koks-Thürme ersetzt, in denen die engen Canäle der Condensation viel günstiger sind, und man hat erkannt, daß der Grundstein und Eckstein jeder guten Condensation eine möglichst weit getriebene Abkühlung ist. Wenn man nur eben hinreichende Kühl- und Condensationsfläche hat und mit Kühlwasser nicht spart, so kann man auch die Ofensäure der Flammöfen so gut wie vollständig condensiren.

Zwar schienen die ersten Berichte der englischen Sodafabriks-Inspectionen eine bessere Condensation bei Muffelöfen, als bei Flammöfen zu zeigen; aber man

wurde dann darauf aufmerksam, daß viel Gas durch Lecke der Muffelöfen direct in den Kamin ging, welches man früher gar nicht gemessen hatte, weil man nur das aus den Condensatoren austretende Gas untersuchte, und als man auch diese Lecke berücksichtigte, so stellte sich die Condensation des Tyne-Districtes, wo nur Flammöfen existirten, sogar besser als diejenige des Lancashire-Districts. Gerade durch die Untersuchungen von R. A. Smith und seiner Collegen sind die Fabrikanten selbst erst auf diese Verlustquelle aufmerksam geworden und haben sich in Folge dessen bemüht, sie zu vermeiden. Die Folge davon ist viel größere Sorgfalt in der Construction der Muffelöfen gewesen. So viel ist zu constatiren, daß die vermeintliche vollständigere Condensation der Muffelöfen im Vergleich zu den Flammöfen in diesem Augenblicke durchaus nicht als erwiesen anzunehmen ist. Nur das läßt sich behaupten, daß bei sonst gutem Baue der Muffelöfen die Condensation leichter als bei Flammöfen ist.

2. Stärke der condensirten Säure. Bei Muffelöfen wird das Gas gewöhnlich in denselben Apparaten mit der Pfannensäure, oder doch in ganz ähnlich construirten, condensirt. Man erhält dann, bei guter Vorkühlung und passender Leitung des Wasserzuflusses im Koksthurm, den größten Theil der entweichenden Säure als starke Salzsäure; aus dem Waschthurme fließt die Säure nur 1° und weniger stark ab, häufig zeigt sie am Aräometer 0°. Die Gase der Flammröstöfen werden dagegen in besonderen Thürmen condensirt, und dabei erhielt man früher nur ganz schwache Säure, welche bloß zur Herstellung von Kohlensäure (für Bicarbonat-Fabrikation und zur Schwefelregenerirung aus den Sodarückständen) benutzt werden konnte, aber doch nur zum geringsten Theile Verwendung fand und fortlaufen gelassen werden mußte. Später kamen aber viele Fabriken durch Vermehrung der Vorkühlung (vermittelst Kühlcanäle, eiserner Röhren &c.) dahin, daß sie einen großen Theil der Ofensäure in hinreichender Stärke bekamen, die, mit Pfannensäure gemischt, zur Chlorentwickelung brauchbar war. Der Vorsprung, welchen hierin die Muffelöfen hatten, ist somit von den Flammöfen theilweise eingeholt worden. Immerhin aber werden doch die Flammöfen niemals die Muffelöfen ganz erreichen können, d. h. sie werden, bei vollständiger Condensation, nicht so viel käufliche Salzsäure oder Chlorkalk wie diese zu produciren gestatten. Bei den heutigen Werthverhältnissen ist dieser Vorzug der Muffelöfen ein ganz entscheidender.

3. Billigere Construction des Condensationsapparates. Ueber diesen Punkt kann kein Zweifel herrschen. Man braucht für gleich gute Condensation einen weit weniger umfangreichen, also auch weniger kostspieligen Apparat bei Muffelöfen als bei Flammöfen.

4. Anwendung von Steinkohlen zur Feuerung. Bei offenen Röstöfen ist man beinahe gezwungen, mit Koks zu feuern, um Ruß und Flugasche möglichst zu vermeiden, weniger der Qualität des Sulfats wegen, das ja in den meisten Fabriken unmittelbar weiter verarbeitet wird, als weil bei Anwendung von Steinkohlenfeuerung, trotz aller Vorcanäle, die Condensationsthürme sich sehr bald verstopfen würden. Man wäre also öfter zu der ungemein lästigen und zeitraubenden Arbeit des Herausnehmens der alten und Einbringens der neuen Füllung genöthigt. Man braucht allerdings eine absolut größere Wärmemenge

zur Heizung der Muffel; aber obwohl man natürlich einen viel größeren Wärmeeffect von der direct wirkenden Flamme der offenen Oefen gewinnt, so wird dies doch wieder theilweise dadurch aufgewogen, daß die Flamme hier nur auf eine kurze Strecke im Ofen wirkt, während sie in dem Muffelofen einen mehr als doppelt so langen Weg zurücklegt und viel mehr Wärme abgeben kann. In diesem Punkte (billigeres Feuerungsmaterial) liegt jedenfalls ein Vorzug der Muffelöfen. Nur wenige Fabriken heizten früher auch die Flammöfen mit Steinkohle; es kam nur dann vor, wenn nicht auf starke Säuren gearbeitet wurde; man mußte nämlich dann durch einen sehr starken Wasserstrahl im Condensationsthurm den Ruß immer wieder hinwegwaschen (S. 153); heute ist sicher dieses Verfahren ganz aufgegeben.

5. Ersparniß an Schwefelsäure bei der Zersetzung des Kochsalzes. Es ist unbestreitbar, daß eine solche bei Muffelöfen in der That gegenüber den Flammöfen vorhanden ist; dieser Gegenstand wird später näher besprochen werden.

Wir können nun zu den Punkten übergehen, worin die Flammöfen den Vorzug zu verdienen scheinen, und zwar 1. zu der größeren Production an Sulfat. Diese ist ganz unbestreitbar. Die Röstung im Flammofen ist in so kurzer Zeit vollendet, daß man damit so schnell fertig ist, als die nächste Beschickung in der Pfanne zum Herüberschieben vorgerückt ist. Bei dem Röstofen hingegen muß der Mann an der Pfanne meist warten, bis der Röster mit seiner Arbeit fertig ist. Die Folge davon ist, daß man bei gleicher Größe der Pfanne eine Mehrproduction von $^1/_4$, $^1/_3$ und selbst noch mehr Sulfat im Flammofen gegen den Muffelofen hat. Man schont dabei auch die Pfanne, welche nicht so viele Temperaturwechsel auszuhalten hat; denn man muß sie abkühlen lassen, wenn der Röstofen noch nicht bereit ist, die Beschickung zu empfangen, weil sie sonst in der Pfanne zu fest werden würde. Das kommt eben bei Flammöfen nicht vor, und man kann daher bei diesen meist viel mehr Sulfat aus einer Pfanne arbeiten, ehe sie zerspringt. Nur dadurch kann man sich bei Muffelöfen in dieser Beziehung helfen, wenn man nämlich für eine Pfanne zwei Röstöfen anbringt, und die Beschickungen immer abwechselnd in den Röstofen zur Rechten und in den zur Linken schiebt; beide werden dann vollkommen Zeit zur Verarbeitung ihrer Röstpost haben. Dieses Hülfsmittel verlangt aber bedeutend mehr Raum, Anlagekosten und Reparaturkosten. In Bezug auf Productionsfähigkeit verdienen also die Flammöfen jedenfalls den Vorzug.

2. Noch entschiedener ist dies der Fall in Bezug auf Reparaturbedürftigkeit. Hierin liegt in der That der schwächste Punkt der Muffelöfen. Es widerstreitet dem Zwecke der Muffel, sie in sehr solider Weise aufzuführen; denn wenn ihr Mauerwerk zu dick wäre, so würde die Hitze viel zu langsam und unvollkommen durch sie durchdringen. Die dünne Sohle, die vielen Feuerzüge darunter, das dünne Zwischengewölbe sind Constructionstheile, welche viel schnellerem Verderben ausgesetzt sind, als die solide Sohle und das Gewölbe des Flammröstofens. Dazu kommt noch, daß man irgend erheblichere Reparaturen des inneren (eigentlichen Muffel-) Gewölbes nur dann erst vornehmen kann, wenn man vorher das äußere (Feuer-) Gewölbe entfernt hat, mag dieses reparaturbedürftig sein oder nicht; der Zwischenraum zwischen beiden muß nothwendigerweise viel zu gering sein, als daß

ein Mann darin arbeiten könnte; anderen Falles würde die Flamme an dem oberen Gewölbe hinstreichen und dem unteren nur wenig Wärme mittheilen. Dieses Verhältniß steigerte sich noch zu Ungunsten der Muffelöfen, als man darauf aufmerksam geworden war, wie häufig aus der Muffel salzsaures Gas in den äußeren Feuerraum gelangte, und dann natürlich uncondensirt in den Schornstein entwich; in Folge davon mußte man sehr häufig die Arbeit einstellen und eine Reparatur, resp. sogar einen Umbau vornehmen, lange noch ehe das Mauerwerk durch die Hitze zu sehr angegriffen worden war. Wir werden aber sehen, daß dies durch die „Ueberdrucköfen“ vermieden werden kann.

Indessen hat man es doch durch längere Erfahrung später dahin gebracht, den Muffelöfen durch sehr sorgfältigen Bau und Verwendung sehr guten Materials eine weit größere Dauerhaftigkeit und Gasdichtheit zu geben; so erlangt man z. B. viel gasdichtere Gewölbe durch die Anwendung von eigens geformten Ziegeln, wie sie oben in Fig. 50 gezeigt worden sind.

3. Größere Sicherheit gegen das Entweichen von Säuredämpfen direct in den Schornstein. — Ein Verlust an Säuredämpfen kann entweder aus der Pfanne oder bei dem Röstofen stattfinden. In ersterer Beziehung existirt natürlich keine Verschiedenheit zwischen den beiden hier behandelten Arten von Oefen, da ihnen die Pfanne gemeinschaftlich ist, und es ist bei der speciellen Beschreibung dieser die Rede davon gewesen, wie man diesen Fehler bei der Construction und Einmauerung der Pfanne vermeiden kann. Was dagegen die Röstöfen betrifft, so verhalten sie sich sehr verschieden. In dem Flammofen geht alles durch den Ofen passirende Gas, sowohl Säure- als Feuerungsgas, durch den Condensator. Nur beim Oeffnen der Arbeitsthüren und beim Ausziehen der Beschickungen kann etwas Säuregas in den Arbeitsraum gelangen. Allein diese Menge ist sehr unbedeutend und fällt fast immer nur den Arbeitern zur Last, welche deshalb ihr Möglichstes thun werden, um diese Verlustquelle zu vermindern. Auch kann man durch Gasfänge über den Arbeitsthüren den Gasverlust aus dieser Quelle beinahe auf Null reduciren. Die Gasfänge sollten am besten nicht mit dem Schornstein, sondern mit einem besonderen kleinen Koksthurme aus Thonröhren (vielleicht 60 cm weit und 4 m hoch) in Verbindung stehen. Bei gewöhnlichen Muffelöfen dagegen wird wohl immer der Zug in dem äußeren Feuerraume stärker als in dem Inneren des Muffelraumes sein. In Folge davon wird durch den geringsten Riß in dem Gewölbe des Ofens eine, manchmal sehr bedeutende, Menge Säuregas in den Feuerraum gelangen und durch den Schornstein entweichen, ohne überhaupt den Condensator zu passiren. Weniger gefährlich sind Risse in der Sohle des Ofens, weil sich diese mit schmelzendem Sulfat ausfüllen und kein Gas durchlassen; freilich kommt es häufig genug vor, daß ganze Ziegel herausfallen, was natürlich einen großen Verlust veranlaßt. Das Gewölbe dagegen, welches man aus dem oben angegebenen Grunde sehr dünn machen muß, ist dem Reißen um so mehr ausgesetzt. Man kann sich mithin bei Muffelöfen nie der Sicherheit hingeben, sondern muß täglich, am besten mehrere Male, den Feuercanal auf freie Säure probiren, indem man z. B. vermittelst eines Aspirators eine bestimmte Luftmenge durch eine kleine Menge destillirten Wassers saugt, diese dann mit einem Tropfen reinen kohlensauren Natrons neutralisirt und nach Zusatz von

Kaliumchromat mit Silberlösung titrirt. Noch einfacher stellt man diese Prüfung in dem Hauptcanale an, welcher sämmtliche Ofenzüge enthält. Findet man hier eine auffällige Menge Salzsäure, so untersucht man die einzelnen Feuerzüge, und macht es so ausfindig, welcher einzelne Ofen angefangen hat, undicht zu werden. Wenn man in dieser Vorsichtsmaßregel nachläßt, so kann ganz unversehens eine bedeutende Menge Säure entweichen, welche nachher zu Schadenersatzansprüchen Veranlassung giebt. Dieser recht ernstliche Uebelstand hat so manchen (wie auch seiner Zeit den Verfasser) zur Aufgabe der Muffelöfen bewogen; seitdem er durch die unten zu beschreibenden „Ueberdrucköfen" behoben worden ist, fällt jeder Vorzug der Flammöfen nach dieser Richtung fort.

4. Hochgrädigeres Sulfat. In Folge der höheren Temperatur des Flammofens ist es leichter, das Sulfat gut abzurösten und das Kochsalz vollkommen zu zersetzen. In Muffelöfen ist es nur dann möglich, eine vollständige Zersetzung des Kochsalzes zu erreichen, wenn man eine sehr große Sohlenfläche, also eine sehr dünne Schicht anwendet; auch muß man auf das Abrösten lange Zeit verwenden. Bei Oefen mit zwei Muffeln für jede Pfanne kann man das leichter thun.

Eine Construction, welche die Vortheile der Flammöfen mit derjenigen der Muffelöfen verbinden sollte, sind die Gasöfen, welche zuerst von Fletcher vorgeschlagen und dann von Wigg in der vom Verfasser im Polyt. Journ. 202, 80 publicirten Modification patentirt wurden. Das in Siemens'schen Generatoren erzeugte Gas geht durch einen unterirdischen Canal, sowohl nach dem Calcinirofen als unter die Pfannen, und wird entzündet, indem die Luft durch fünf Oeffnungen in der Stirnseite des Ofens eintreten kann. Die Heizung der Pfannen ist sehr rationell, indem die Flamme unter deren Centrum ausströmt, und durch vier Canäle abgesaugt wird, so daß sie sich ganz gleichmäßig verbreiten kann; durch mehr oder weniger weites Oeffnen des Gasschiebers und der Luftöffnungen kann man sie ganz beliebig reguliren, ungemein viel leichter, als bei directer Feuerung, und es ist in der That für die Pfannen die Gasfeuerung ein ganz unleugbarer Vortheil; auch werden sie dadurch sehr geschont und springen nicht so leicht. Der Calcinirofen wird erst durch einen besonderen Gascanal indirect durch die seinen Boden bildenden Fliesen hindurch geheizt, worauf die Flamme dann über die Ofensohle selbst zurückkehrt und die Beschickung noch direct erhitzt. Dies führt jedoch mancherlei Nachtheile mit sich, welche auch den Verfasser bewogen, diese Construction wieder aufzugeben. Einmal ist der Ofen zu lang, und die Flamme, welche schon unter dem 9,145 m langen Herde hingestrichen ist, um über demselben zurückzukehren, vermag nur ein Viertel bis höchstens ein Drittel der Ofensohle auf den zum Rösten des Sulfats nöthigen Temperaturgrad zu bringen. Dieser Uebelstand läßt sich zwar vermeiden, wenn man statt eines langen Ofens für zwei Pfannen jeder einzelnen Pfanne einen Ofen von der halben Länge (4,570 m Sohle) giebt. Aber ein anderer Nachtheil bleibt immer der, daß das Sulfat sehr leicht durch die Fugen der Platten hindurch schmilzt, und die Züge unter der Sohle verstopft. Dies tritt viel mehr als bei den gewöhnlichen Muffelöfen ein, weil bei diesen die Flamme zunächst über das Gewölbe und dann erst unter dem Boden hinstreicht, also den letzteren nicht so stark erhitzt.

Der Zweck der ganzen Anlage war hauptsächlich der, vermittelst der Gasfeuerung und der vorläufigen Verbrennung unter der Ofensohle eine ganz rauchlose und nicht viel Luft im Ueberschuß enthaltende Flamme zu erzeugen, welche es gestatten sollte, mit einem Flammofen und bei Kohlenfeuerung doch ebenso viel starke Salzsäure als mit einem Muffelofen zu produciren; dies hat sich aber als unthunlich gezeigt, und auch die übrigen gehofften Vortheile des Wigg'schen Ofens sind illusorisch geblieben (s. darüber die ausführlichen Mittheilungen des Verfassers im Polyt. Journ. 218, 303).

Ein großer Uebelstand aller mir bekannten Gas-Sulfatöfen ist der, daß sie mehr Brennmaterial als die direct geheizten brauchen, jedenfalls deshalb, weil das Regeneratorprincip dabei nicht oder doch ungenügend durchgeführt werden kann.

Ueberdrucköfen.

Unter dem nicht besonders gut gewählten Namen „Plus-pressure furnaces", den wir sehr gut mit „Ueberdrucköfen" wiedergeben können, sind in England etwa seit dem Jahre 1876 Ofenconstructionen entstanden, bei denen der Uebelstand des Entweichens von Säuregas aus den kleinsten Undichtigkeiten der Muffel in die Feuerzüge, und folglich, mit Umgehung der Condensationseinrichtung, durch den Kamin in die äußere Luft dadurch vermieden wird, daß man den Zug in der Muffel stärker als denjenigen in den die Muffel umgebenden Feuerzügen macht, also in letzteren einen „Ueberdruck" hervorruft. In diesem Falle wird bei eintretender Undichtigkeit der Muffel nicht Säuregas aus dieser in die Feuerzüge, sondern umgekehrt ein wenig Feuergas aus letzteren in die Muffel eindringen, was verhältnißmäßig wenig schadet und jedenfalls den von den Alkaliinspectoren unaufhörlich geführten Klagen über Entweichen von Salzsäure durch den Rauchkamin abhilft.

Der erwähnte Zweck kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Muspratt (Engl. Pat., 4. Mai 1877) stellt Ueberdruck in den Feuercanälen her, indem er, statt der Anwendung von Saugung durch einen Schornstein, vielmehr Luft unter den Rost preßt und weiterhin noch mehr Luft zur vollständigen Verbrennung des Kohlenoxyds u. s. w. zuläßt. Gamble verwendet dazu einen Gas-Muffelofen, bei dem die Verbrennung des in einem Siemens'schen Generator erzeugten Gases durch Luft vorgenommen wird, die in eisernen Röhren von 2,7 m Länge vorgewärmt ist, welche durch das abgehende Feuergas von außen erhitzt werden. Man giebt dabei durch genaue Stellung der Register dem Generatorgase etwas größere Pressung, als das Gas im Inneren der Muffel besitzt, was freilich bei dem dort stark wechselnden Gasdrucke nicht ganz leicht, aber doch bei genügender Sorgfalt mit Hülfe von Anemometern vollständig durchführbar ist. Der Ofen von Gamble ist in Fig. 51 und 52 im Horizontalschnitt, und im Querschnitt auch die Heizröhren gezeigt. Bei einem später in derselben Fabrik gebauten Ofen wurde der Aschenfall geschlossen und vermittelst eines Roots'schen Gebläses ein Theil der zur Verbrennung nöthigen Luft unter den Rost, der andere, nach Vorwärmung in den oben beschriebenen Eisenröhren, oberhalb des Feuers zur vollständigen Verbrennung der Gase eingeblasen. Im

Fig. 51.

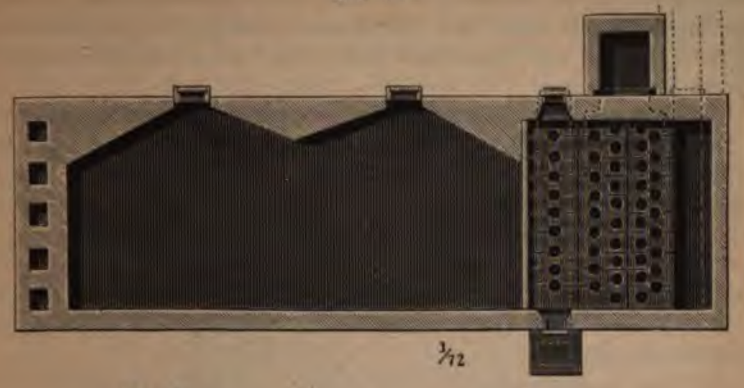


Fig. 52.

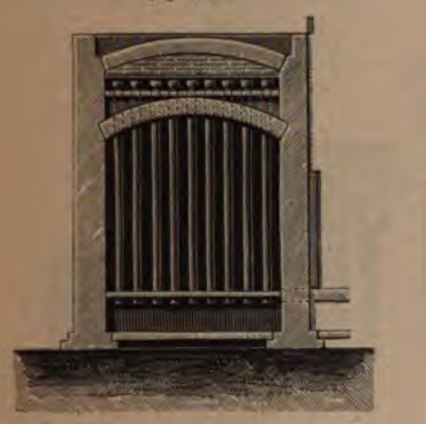
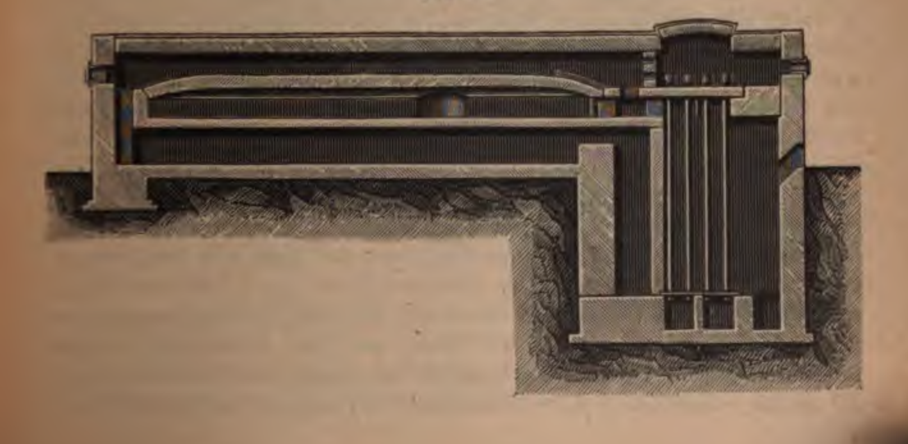


Fig. 53.



Fig. 54.

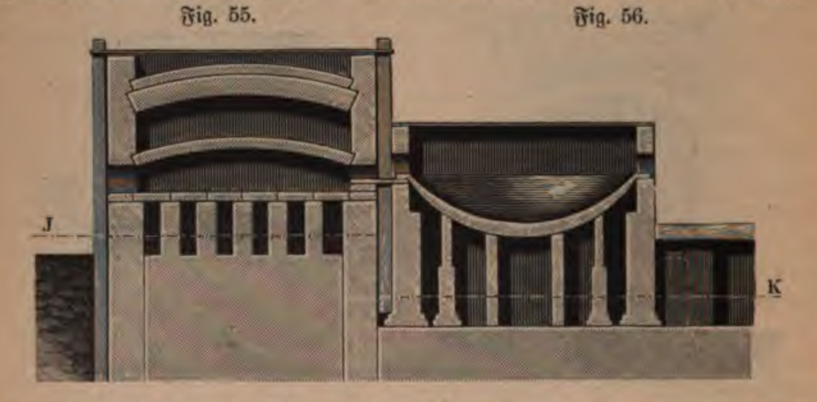


Princip genau gleich sind andere Constructionen, bei denen die Gebläseluft durch einen Ventilator oder durch einen Dampfstrahl erzeugt wird; das letztgenannte Verfahren ist (wie man voraussagen konnte) als das am wenigsten ökonomische befunden worden.

Ich habe einen sehr guten Gamble-Ofen gesehen, bei dem die Hauptmenge der Luft, durch die abgehenden Feuergase in vielen Eisenröhren auf 600° überhitzt, durch vier Röhren gerade über der Feuerbrücke einströmt, erst über das Gewölbe der Muffel, dann unter deren Seite ging und die Muffel bis an das hintere Ende bis zur hellen Rothgluth brachte. Man konnte hierdurch in 24 Stunden 20 Operationen zu je 800 kg Sulfat durchsetzen, mithin in sechs Tagen etwa 100 Tonnen produciren, wobei man ein Drittel an Kohlen gegenüber der alten Methode sparte (2 Schill. pro Tonne Sulfat, einschließlich der besonders gefeuerten Pfanne).

Der am meisten verbreitete, also wohl auch beste Ueberdruckofen ist derjenige von Deacon (Engl. Pat. Nr. 176, 1876), der dies gerade der großen

Fig. 55. Fig. 56.



Einfachheit seiner Construction und seines Betriebes verdankt. Der Ofen ist in Fig. 55 bis 59 im Maßstabe von 1 : 96 abgebildet. Das Wesentliche dabei ist einfach dies, daß die beiden Roste sehr tief (3,36 m) unter die Oberkante der Feuerbrücke gelegt werden, wodurch die Feuergase schon in diesen Schloten *a*, deren Durchschnitt 105 × 120 cm beträgt, einen Auftrieb bekommen, und darüber, also um die Muffel herum, nur ein geringer Zug erforderlich ist. Außerdem brachte Deacon früher noch hinter dem Ofen große, mit der Außenluft communicirende Oeffnungen in dem zum Schornsteine führenden Zugcanale an, um auch hierdurch den Zug um die Muffel abzuschwächen; doch wurde dies später als unpraktisch fortgelassen. In dem Schlot *a* befinden sich unterhalb des 75 cm über der Sohle des Aschenfalles liegenden Rostes zwei Putz- und Zugöffnungen von 25 × 30 cm; 53 cm über dem Roste beginnt die 25 cm breite und 37 cm hohe Feuerthür; dicht unter der Feuerbrücke sind noch zwei Oeffnungen von 22 × 30 cm zur nachträglichen Einführung von Luft. Alles Uebrige ist aus der Zeichnung genügend ersichtlich. Statt der dort gezeigten Art der Einmauerung der Pfanne, wobei eine zu starke Einwirkung des Feuers auf dieselbe durch sehr

tiefe Züge vermieden wird, hat man auch (vermuthlich um bei ungünstigen Bodenverhältnissen nicht so tief hinabgehen zu müssen) flache Züge gewählt, dann aber den Pfannenboden durch ein umgekehrtes Gewölbe geschützt. Auch läßt man zweckmäßig das bei E herauskommende Rauchgas nicht gleich durch Z in den

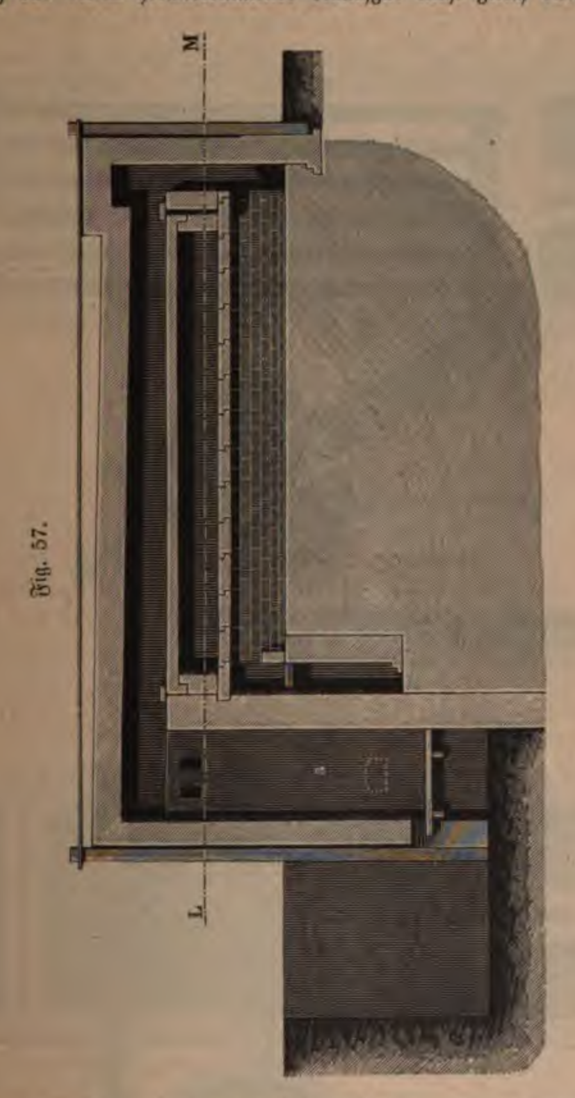


Fig. 57.

Schornstein entweichen, sondern leitet es erst unter eine Vorwärmpfanne für Schwefelsäure.

Die Anwendung der Ueberdrucköfen hat nicht nur den Klagen über Undichtheit der Gewölbe, die zu sehr häufigem Stillliegen für Reparaturen führten, ein

Ende gemacht, sondern man hat auch überall eine ganz bedeutende Brennmaterial-ersparniß, etwa 30 Proc., gefunden, vermuthlich in Folge davon, daß man die Luftzufuhr unterhalb und oberhalb des Rostes genau reguliren mußte und dadurch

Fig. 58.

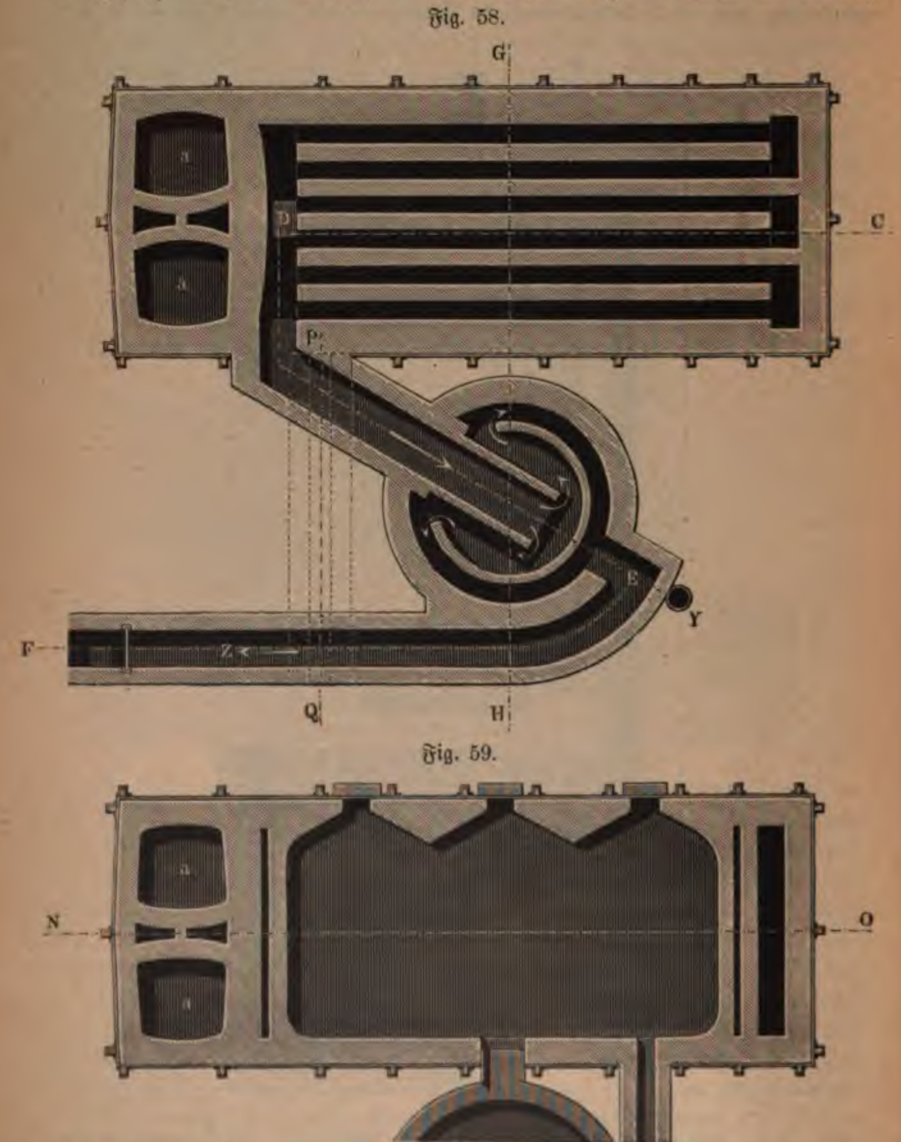


Fig. 59.

der früheren Kohlenverschwendung Einhalt that. Aus genauen, von **Gamble** in dem 17. Report on the Alkali Acts, p. 44, angeführten Zahlen ergiebt es sich deutlich, daß man früher mit viel zu wenig Luft arbeitete und eine Menge

Kohlenoxyd entstand. Durch genaue Regulirung, namentlich Zulassung von erhitzter Luft oberhalb des Feuers, wurde dieser Uebelstand beseitigt; die Rauchgase zeigen nun ziemlich regelmäßig 16,3 Proc. CO_2 und 2,4 Proc. Sauerstoff und nur Spuren von CO; der Kohlenverbrauch ist von 7 bis 10 auf $4^1/_2$ Ctr. heruntergegangen.

Der englische Sodafabrik-Inspectionsbericht (Nr. 28) für 1891 führt aus, daß die Ueberdrucköfen (speciell der Deacon'sche) allmälig die mechanischen Oefen (s. u.) verdrängen, weil man dabei mehr starke Salzsäure bekommt.

Eine Schattenseite der Ueberdrucköfen, auf die bei den Veröffentlichungen darüber nicht hingewiesen worden, die aber in ihrer Natur begründet ist, liegt darin, daß das Gas der Muffel weniger concentrirt als bei den gewöhnlichen Muffeln ist. Es enthält nämlich, nach zuverlässigen Mittheilungen von competenter Seite, pro Cubikfuß nur 100 bis 200 Gran = 12,3 bis 21 Vol.-Proc. HCl, mit ziemlich viel Wasserdampf und ein wenig SO_2 und SO_3; man kann daraus (in England) nicht gut stärkere als 30 proc. Salzsäure herstellen, also 19° B. = 1,152 specif. Gew. Ich vermuthe, daß man bei der auf dem Continent üblichen stärkeren Benutzung von Trögen oder Thonflaschen vor dem Koksthurme doch auf stärkere Säure kommen würde.

Für alle Sulfatöfen gelten folgende Regeln: Es ist sehr zweckmäßig, nicht nur alle Eisentheile der Armatur etc., sondern auch sämmtliches Mauerwerk von Sulfatöfen äußerlich mit heißem Steinkohlentheer anzustreichen, und diesen Anstrich zu wiederholen, wenn die Oefen warm geworden sind. Dies schützt das Eisen vor dem Verrosten und das Mauerwerk vor der schnellen Zerstörung, welcher beide sonst durch das den Raum häufig erfüllende Salzsäuregas ausgesetzt sind. Wenn aber das Mauerwerk und Eisen auf diese Weise geschützt sind, so geht ein Sulfat-Flammofen sehr lange ohne irgend erhebliche Reparaturen; nur die Auskleidung des Feuerraumes muß natürlich erneuert werden, so oft sie ausgebrannt ist. Die Muffel eines Muffelofens ist dagegen der Natur der Sache nach vielen Reparaturen unterworfen; denn einmal muß sie sehr dünn sein, damit die Wärme leichter durchdringen kann; zweitens wird sie von außen durch das Feuer und von innen durch die sauren Dämpfe angegriffen, die Sohle auch durch die mechanische Arbeit des Umkrählens, und drittens muß man oder sollte man doch schon bei dem kleinsten Sprunge des Gewölbes oder des Bodens den Ofen zur Reparatur stilllegen, weil sonst sehr viel Salzsäuregas in den Schornstein geht. Daher ist es auch besser, wie dies in England meist geschieht, die Abzugscanäle für das salzsaure Gas nicht in das Gewölbe der Muffel zu verlegen, sondern mehrere seitliche Oeffnungen anzubringen.

Von der Einmauerung der Pfanne leidet die Bekleidung des Feuerraumes und das ihn überspannende Schutzgewölbe bei intensivem Betriebe ziemlich stark und muß öfter erneuert werden; dagegen der obere Theil, oder bei Feuerung mit Abhitze sämmtliche Züge unter der Pfanne nur wenig. Das Gewölbe über der Pfanne kann, wenn es unabhängig von ihr gebaut und gut construirt ist, meist mehrere Pfannen überdauern.

Arbeit in den Hand-Sulfatöfen.

Die Arbeit mit den gußeisernen Sulfatpfannen unterscheidet sich von derjenigen mit den Bleipfannen namentlich dadurch, daß man viel schneller zu Werke gehen kann, weil man größere Hitze anwendet und eine schädliche Einwirkung der Werkzeuge auf das Material der Pfanne nicht zu befürchten braucht. Intensive Massenarbeit ist daher mit Bleipfannen ganz ausgeschlossen, und nur mit Eisenpfannen möglich.

Die Schalen müssen nach dem Ueberschieben der breiigen Beschickung in den Calciniröfen möglichst von Krusten gereinigt werden; solche absichtlich darin zu lassen, wie es zuweilen vorgeschrieben wird, ist ein grober Fehler, denn in der unvermeidlichen Zwischenzeit bis zum Eintragen der neuen Beschickung brennen sich solche Krusten fest, sind dann gar nicht mehr aufzulösen und führen ein vorzeitiges Springen der Schale herbei. Gerade auf solche Krustenbildung bei unverständiger oder nachlässiger Arbeit lassen sich fast sämmtliche Pfannensprünge zurückführen, welche nicht von Gußfehlern oder schlechter Einmauerung, oder aber von directer Abnutzung herrühren, also im ersteren Falle sich fast sofort nach dem Inbetriebsetzen, im letzteren Falle erst nach langer Zeit zeigen.

Man läßt die Schale nach dem Abstoßen der Krusten durch Oeffnung der Feuerthür 2c. etwas abkühlen, was namentlich bei Gasfeuerung sehr leicht zu reguliren ist; jedenfalls muß sie durchaus aus dem Glühen kommen; sonst könnte sie schon durch das kalte, feuchte Salz, und noch mehr durch die Säure, Schaden leiden, und im besten Falle ist dann die Salzsäureentwickelung viel zu stürmisch und führt Ueberschäumen des Pfanneninhaltes, Ausblasen von Gas durch alle Fugen und unvollständige Condensation in den Kokstürmen herbei. Das Salz vorher zu trocknen und etwas zu erwärmen, wie man es vorgeschlagen findet, mag in kleinen Fabriken angehen, ist aber jedenfalls für große Fabriken viel zu umständlich und kostspielig; es wird also wohl fast immer direct aus dem Magazin in die Pfanne eingebracht, mit seiner natürlichen Feuchtigkeit, die je nach der Herkunft und Lagerzeit von 0 bis 7 Proc. wechselt. Man wirft es fast immer mit Schaufeln durch die Arbeitsthür in die Pfanne, und zwar möglichst in deren Mitte; eine Beschickung von oben durch Fülltrichter findet sich nicht häufig, da dies einige constructive Schwierigkeiten (Belastung des Gewölbes 2c.) verursacht, und der Pfannenarbeiter doch immer Zeit für die Operation des Eintragens übrig hat. Außerdem wird der Pfannenboden zu plötzlich abgekühlt, wenn die ganze Masse des feuchten Salzes auf einmal hinabstürzt, und man sollte dann wenigstens die Schwefelsäure stark erhitzen und vorher in die Pfanne einfließen lassen. Darauf, daß das Salz in dem Fülltrichter von einer Operation zur anderen sich hinreichend abtrockne und erhitze, ist kein Verlaß. Gewöhnlich ist eine eiserne Platte vor der Arbeitsthür angebracht, und die für jede Beschickung abgewogene Menge Salz ist schon vorher auf diese und an den Pfannenofen herangestürzt worden, so daß man dann nur noch das Einschaufeln zu besorgen hat.

Die Menge des Salzes für jede Operation wechselt ungemein in den Fabriken. Ladungen unter 250 kg dürften eben so selten sein, wie solche über

500 kg bei Flammöfen, oder 800 kg bei Muffelöfen (mit mehr als doppelter Arbeitszeit im letzteren Falle). Die Mittelzahl bei Flammöfen schwankt in den englischen Fabriken von 400 bis 450 kg, bei Muffelöfen von 700 bis 750 kg; auf dem Continent, wo man fast immer Muffelöfen findet, wendet man fast überall kleinere Ladungen an, z. B. in Außig bei Muffelöfen 12 Ladungen à 400 kg in 24 Stunden; in Stolberg 8 Ladungen à 295 kg.

Von der Reinheit und Concentration der Schwefelsäure ist schon oben S. 148 das Nöthige gesagt worden; ebenso S. 129 von den zu ihrem Messen, Erwärmen und Einlassen gebräuchlichen Apparaten. Ueber die Temperatur der Säure existirt keine Uebereinstimmung unter den Fabrikanten; keinenfalls sollte man unter 50° gehen; manche gehen aber bis über 100°. Für die Haltbarkeit der Pfanne ist es um so besser, je heißer die Säure ist; dagegen wird bei zu heißer Säure die Salzsäureentwickelung zu intensiv, mit den oben geschilderten Folgen, und es ist daher immer ein Mittelweg einzuschlagen. Jedenfalls muß man bei der Erwärmung sich an eine bestimmte Temperatur binden, um die Menge der einfließenden Säure so genau wie möglich reguliren zu können; denn da diese immer gemessen wird und ihr Volum sich mit der Temperatur bedeutend ändert, so würden die durch große Temperaturschwankungen nöthigen Correcturen sehr complicirt werden, im Zusammenhange mit den nicht zu umgehenden Correcturen, welche je nach den Verschiedenheiten in der Stärke der Schwefelsäure (schon $^1/_2$° Baumé macht dabei viel aus) und in gut geleiteten Fabriken auch nach dem Trockenheitszustande des Salzes angebracht werden; gewöhnlich sind für die verschiedenen Säurestärken den Arbeitern besondere Tabellen an die Hand gegeben [1]), und die Correctur für die Feuchtigkeit des Salzes wird täglich, oder in beliebigen anderen Abschnitten vom Laboratorium ausgemacht.

Was die absolute Menge der Schwefelsäure betrifft, so würde reines Chlornatrium ($NaCl = 58{,}46$) von Schwefelsäurehydrat ($H_2SO_4 = 98$) ein halbes Molekül, also 83,81 Proc. seines Gewichtes erfordern. Da 60 grädige Schwefelsäure, bei 15° C. gemessen, 78 Proc. H_2SO_4 enthält, so entspricht 100 Thln. reinen Kochsalzes eine Menge von 107,44 Thln. 60 grädiger Schwefelsäure. Nun verwendet man aber nicht reines Chlornatrium, und für ein Salz mit 95 Proc. NaCl stellt sich z. B. die erforderliche Menge auf 79,62 Proc. H_2SO_4 oder 102,07 Proc. 60 grädige Säure.

In der Praxis muß man stets etwas mehr verwenden, namentlich wenn es sich um Sulfat für Sodafabrikation handelt; doch muß man auch auf verschiedene Einzelfälle Rücksicht nehmen. Wenn es z. B. auf besonders starkes Sulfat ankommt, so wird man etwas mehr als die theoretische Menge der Säure anwenden müssen; denn da es, wenigstens bei dem noch fast allgemein üblichen Handbetrieb, unmöglich ist, eine genaue Mischung aller Theile vorzunehmen, so wird in einem Theile der Mischung, wo sie im Ueberschuß ist, schon etwas Schwefelsäure verflüchtigt werden, während in einem anderen Theile noch unzersetztes Kochsalz vorhanden ist. Es ist deshalb durchaus nöthig, wenn man den Kochsalzgehalt

[1]) Solche finden sich in meinem „Taschenbuch für Sodafabrikation &c.“, 2. Aufl., S. 128 bis 137.

des Sulfats auf 1 Proc. und weniger hinabbringen will, mit etwas Schwefelsäureüberschuß zu arbeiten, nämlich 1 bis 1½ Proc. freie Säure, als SO_3 berechnet, abgesehen von derjenigen, welche sich mit den Säuredämpfen verflüchtigt. Mehrere der größten nordenglischen Fabriken nehmen in den Berechnungen der von ihnen producirten Schwefelsäure (welche nicht direct gemessen wird) an, daß für je 100 Thle. Salz von gewöhnlichem Feuchtigkeitsgrade, also etwa 5 Proc., 81,33 Thle. H_2SO_4 gebraucht werden, um starkes Sulfat zu erzielen. Meine eigenen Beobachtungen haben 82 Thle. H_2SO_4 ergeben; beides bezieht sich auf Flammofenarbeit. Von anderen Fabriken habe ich Angaben zu 82,5 Thln. bei Flammöfen, und 79,3 resp. 80,8 Thln. bei Muffelöfen erhalten. Will man dagegen mit Sicherheit ein säurefreies Sulfat haben, wie es doch in manchen Fällen verlangt wird, so muß man aus demselben Grunde etwas weniger als die theoretische Menge Säure verwenden, so daß dann in dem fertigen Sulfat noch 2 bis 3 Proc. Kochsalz bleiben. Für Sodasulfat ist dies nicht räthlich.

Man braucht jedenfalls im Flammofen etwas mehr Ueberschuß von Schwefelsäure als im Muffelofen, nämlich im ersten Falle oft 5 bis 7 Proc. über die theoretische Menge, weil die größere Hitze und namentlich auch die directe Zugwirkung der Feuergase einen Theil derselben entführen, ehe sie Zeit gehabt hat, auf das Kochsalz einzuwirken, während bei der langsameren Arbeit im Muffelofen der Verlust nur auf 2 bis 3 Proc. steigt. Uebertrieben für gewöhnliche Verhältnisse ist die Angabe von Wright (Chemical News **16**, 17), wonach der durchschnittliche Verlust an Schwefelsäure bei Flammöfen 12,6 Proc., bei Muffelöfen 2,0 Proc. der Schwefelsäure sein soll; aber die erstere Zahl hat er nicht aus eigenen Experimenten, sondern vom Hörensagen, und sie steht in entschiedenem Widerspruche mit den Beobachtungen der Fabriken am Tyne, welche sämmtlich mit Flammöfen arbeiten. Es muß mit Bezug auf diesen Gegenstand ferner auf den Schluß dieses Capitels verwiesen werden.

In den mechanischen Oefen (s. u.) braucht man etwas weniger Schwefelsäure, als selbst in Muffelöfen, weil eben die Masse viel besser vermischt; und vor allem, weil sie immer ganz feinkörnig, ohne alle Klumpen und Knollen erhalten wird; denn im Inneren der Klumpen wird am meisten Gelegenheit zu unvollkommener Zersetzung gegeben. Man stellt daher in diesen Oefen ein Sulfat dar, welches nur noch einen ganz kleinen Bruchtheil von freier Säure und ebenso wenig Kochsalz enthält. Bei dem gewöhnlichen Betriebe bilden sich solche Knollen nur bei mangelhaftem Betriebe schon in der Schale, denn in dieser kommt unter normalen Umständen erst alles zur Auflösung, d. h. in den Zustand eines dünnen Breies, welcher sich allmälig verdickt, aber nie fest wird; dagegen ist dies um so mehr im Calcinirofen der Fall, wie noch unten erwähnt werden wird.

Ob die Menge der Säure richtig ist, wird, wegen der vielen dabei in Betracht kommenden Umstände, nicht leicht durch Berechnung vollkommen sicher gestellt werden können, und muß daher durch fortwährende Controle im Laboratorium festgestellt werden. Es ist darüber schon oben S. 79 das Nöthige gesagt worden.

In den meisten Fabriken wird in den Sulfatpfannen auch das saure Sulfat (Bisulfat), von der Zersetzung des Natronsalpeters herrührend, mit eingegeben; häufig sogar außerdem noch besonders angekauftes. Man vermindert dann die Menge der Schwefelsäure um diejenige, welche in dem zugesetzten Sulfat sich als „freie" Säure, d. h. im Zustande von wirklichem Bisulfat, befindet. Es empfiehlt sich, für regelmäßige Arbeit nicht zu viel davon zu nehmen; höchstens sollte man ein Zehntel, besser nur ein Zwanzigstel des Salzes an Bisulfat mit einsetzen; sonst wird häufig ein zu klumpiges, armes Sulfat resultiren. Oft wird das Bisulfat in großen Klumpen angewendet; es ist aber viel besser, und schadet der Qualität des Endproductes viel weniger, wenn man es in gemahlenem Zustande verwendet, und man kann dann auch größere Mengen davon aufbrauchen. Noch besser wird es im flüssigen Zustande, wie es von den Salpeteröfen kommt, verwendet (S. 105).

Man läßt die erforderliche Menge der Schwefelsäure häufig schon einfließen, ehe noch das ganze Kochsalz eingeschaufelt ist; dadurch bewirkt man eine um so bessere Mischung. Jedenfalls muß man aber dann mit einer langen Eisenkrücke sehr fleißig umarbeiten, bis die Säure das Salz vollständig durchdrungen hat, und ein ganz dünner Brei entstanden ist, in welchem die Rührkrücke gar keinen Widerstand mehr findet; man nennt dies das „Auflösen" des Salzes. Da dabei schon eine ganz bedeutende Gasentwickelung stattfindet, so ist es gut, wenn die Arbeitsthür ein Loch hat, durch welches der Stiel der Krücke durchgeht; indem man etwas Salz gegen die Oeffnung häuft, wird ein ziemlich dichter Verschluß erhalten. In diesem Stadium neigt die Masse eben sehr zum Steigen und Ueberlaufen, und es wird daher jetzt etwas Talg u. dgl. zugesetzt. Bei weitem am leichtesten löst sich das poröse Siedesalz auf, viel schwerer das gemahlene Steinsalz, worüber das Nähere schon oben, S. 127, angegeben worden ist. Wenn alles „aufgelöst" ist, wird die Rührkrücke ganz zurückgezogen, so daß ihr Blatt dicht an der Thür anliegt, um den Säuren weniger ausgesetzt zu sein; oder man zieht sie ganz heraus, nach Oeffnung der Thür. Jedenfalls wird jetzt die letztere so dicht wie möglich verschlossen, sei es durch dagegen geworfenes Salz, sei es selbst durch Verschmieren mit Lehm oder Kalk. Gut schließende, in Rahmen gleitende gußeiserne Thüren machen dies überflüssig, können aber dem Angriff der Säure nur kurze Zeit widerstehen; daher macht man die Thürrahmen gewöhnlich entweder aus säurefestem Stein oder aus Steinzeug, ebenso wie den Rahmen des Schiebers, welcher die Schale von dem Ofen trennt; die Thür selbst wird aus Blei, Schiefer, auch wohl aus Gußeisen gemacht, hält sich aber dann sehr kurze Zeit. Am gewöhnlichsten lehnt man die Thüren nur lose an und verschließt sie durch dagegen geworfenes Salz von der nächsten Beschickung.

Es ist in den meisten Fällen nicht zu vermeiden, daß beim und kurz nach dem Umkrücken der frisch eingebrachten Masse, wo die Gasentwickelung am heftigsten ist, namentlich aber auch bei dem Hinüberschieben des Breies aus der Pfanne in den Ofen etwas Salzsäuregas nach außen gelangt. Wenn die Condensationsvorrichtung richtig arbeitet, so darf sie eben gar nicht zu viel Zug haben, und bei offener Arbeitsthür wird daher oft der Zug nicht ausreichen, um alles Gas zu entfernen. Auch für die Arbeitsthüren der Calciniröfen gilt dies,

namentlich beim Ausziehen der Masse, und selbst für den beide Apparate trennenden Schieber. Um die Belästigung der Arbeiter und der nahen Umgebung durch diese Salzsäuredämpfe zu vermeiden, ist es sehr zweckmäßig, über den Thüren und dem Schieber Schwadenfänge anzubringen (aus Holz, leichtem Eisenguß u. dgl.), welche durch Thonröhren mit einem gut ziehenden Schornstein communiciren. Die absolute Menge der darin entweichenden Salzsäure ist meist so unbedeutend, daß sie nach Verdünnung mit den Kamingasen so gut wie nicht bemerkenswerth ist; wenn es aber darauf ankommt, auch diese Quelle von Salzsäureverlust zu vermeiden (S. 162), so kann man die Thonröhren in einen besonderen kleinen Condensationsthurm leiten, in welchem man freilich nur ganz schwache,

Fig. 60.



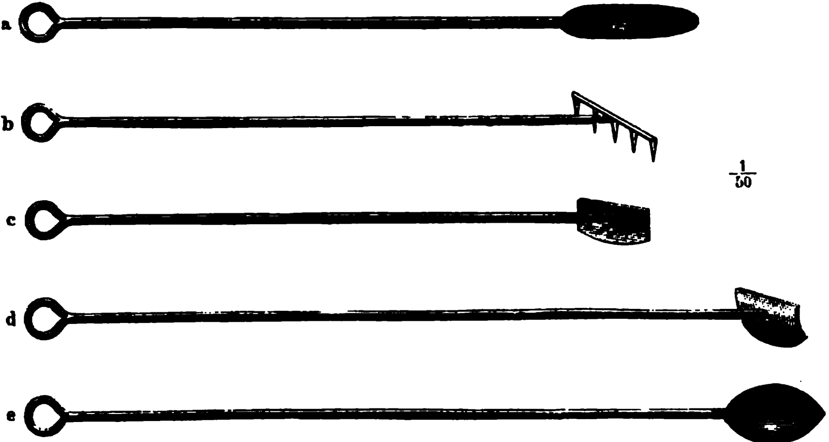
praktisch werthlose Salzsäure condensiren wird. Ein Schwadenfang, welcher den ganzen Ofen auf einmal umfaßt, ist in Fig. 60 gezeichnet (aus den Bridgwater Alkali Works, St. Helens). In Fabriken mit sehr großen Condensationsthürmen kann man hinreichenden Zug anwenden, um Schwadenfänge ganz entbehren zu können.

Nach Beendigung des „Auflösens" braucht man nur noch etwa alle Viertelstunden wieder einmal umzurühren, verstärkt aber jetzt das Feuer, und zwar genau in dem Maße, als es für die Eindampfung der Masse nöthig ist. Im Allgemeinen kann man mit der Operation in der Schale bedeutend früher fertig werden, als mit dem Calciniren im Ofen; es soll aber unbedingt die vorige

Ladung in dem Ofen fertig calcinirt und schon aus ihm ausgezogen worden sein, ehe man diejenige in der Pfanne fertig macht; denn sonst wird letztere zu steif, backt an die Schale an und ist gar nicht mehr zu bewältigen. Danach muß also das Feuer regulirt werden, sowie auch danach, daß das Kochen nicht zu heftig werde. Freilich soll man auch wieder nicht in der Pfanne so langsam arbeiten, daß der Calcinirofen auf sie warten und inzwischen stillstehen müßte; bei Anwendung von 55- bis 60grädiger Schwefelsäure sollte dies nie vorkommen. Die ganze Operation in der Pfanne wird also eine Stunde bei Flammöfen, zwei bis zweieinhalb Stunden bei Muffelöfen, nach continentaler Arbeitsweise noch länger dauern, je nach der Dauer des Calcinirens in dem Ofen.

Eine ganz eigenthümliche Arbeitsweise war in der großen Fabrik zu Gateshead (früher Allhusen) eingeführt. Die Pfannen sind daselbst viel größer als gewöhnlich, und es werden in denselben je 900 kg Salz auf einmal behandelt. Alle

Fig. 61.



Stunden wird die Hälfte der Masse hinüber in den Calcinirraum (offenen Flammofen) geschafft, und wieder 450 kg Salz mit der entsprechenden Menge Säure in die Pfannen gebracht. Auf diese Weise werden also die Pfannen nie leer, außer am Ende der Woche, und leiden viel weniger als gewöhnlich, so daß man bis zu einer Production von 4000 Tonnen Sulfat aus denselben kommen kann, ehe sie abgenutzt sind. Man arbeitet in folgender Weise: Beim Beginn der Wochenarbeit werden 900 kg Salz mit der entsprechenden Säure eingebracht; wenn die Masse auf die gewöhnliche Breiconsistenz gekommen ist, wird die Hälfte der Masse nach dem Augenmaße in den Flammofen hinübergeschafft; dann wird die für 450 kg Salz nöthige Schwefelsäure eingelassen, umgerührt, zunächst 225 kg Salz zugegeben, wieder umgerührt, dann das Feuer verstärkt und die zweite Hälfte (225 kg) des Salzes zugegeben, nochmals umgerührt und in gewöhnlicher Weise fortgefahren; wenn die Masse Breiconsistenz erreicht hat, wird wieder die Hälfte davon nach dem Flammofen geschafft und so fort. Die Arbeitsweise hat sich sehr gut bewährt und ist auch in einigen benachbarten großen Fabriken eingeführt worden.

Man betrachtet die Beschickung in der Pfanne als fertig, wenn die Rührkrücke nicht mehr mit Leichtigkeit in ihr hin- und hergezogen werden kann, sondern durch ihre dickbreiige Beschaffenheit bedeutenden Widerstand erfährt. Wenn freilich die Einmauerung oder die Feuerung nicht gut sind, so entstehen an den heißeren Stellen der Pfannen Klumpen, welche sich sehr schwer oder gar nicht mehr zertheilen lassen. Sobald also der Pfanneninhalt zähteigig geworden ist, hebt man (vorausgesetzt, daß der Calcinirofen oder sein oberer Herd leer geworden sind) den Trennungsschieber auf, öffnet die Thür der Pfanne und ersetzt die Rührkrücke, Fig. 61 a. v. S. (*c*), durch das zum Hinüberschaffen der Beschickung dienende Werkzeug. Bei gerade gegenüber stehenden Pfannenthüren ist dies eine Schiebekrücke, Fig. 61 (*d*), deren Profil dem der Pfanne gleich ist, bei rechtwinkelig stehenden Pfannenthüren eine große, gebogene Wurfschaufel, Fig. 61 (*e*), und während der eine Arbeiter den Pfanneninhalt nach dem Ofen hinüberschafft, breitet der zweite, an dem letzteren stehende, Arbeiter sofort von seiner Arbeitsthür aus die Ladung auf der Ofensohle gleichmäßig aus.

Der Calcinirofen soll vor dem Hinüberschaffen der Ladung in hellglühendem Zustande sein, so wie er von der vorigen Operation herkommt. Namentlich ist es auch bei Muffelöfen nöthig, daß wenigstens das Gewölbe wo möglich immer im Glühen bleibt, damit man doch etwas darin sehen kann. Die frisch hereinkommende breiige Masse kühlt natürlich den Ofen sehr ab, und sein Inneres wird noch schwerer sichtbar durch die dicken weißen Dämpfe von Salzsäure, welche sich entwickeln. Man breitet die Ladung sehr sorgfältig auf der Ofensohle aus; wenn es ein zweisohliger Ofen ist, auf der oberen (hinteren), und läßt sie dort zunächst eintrocknen; man wendet etwa alle Viertelstunden um, wobei man sich theils des Spatels, Fig. 61 (*a*), (paddle, slice), theils des Krähls, Fig. 61 (*b*), (tooth-rake), bedient. In Lancashire ist das letztere Gezähe weniger gebräuchlich als das erstere, aber es trägt sehr zu einem gleichmäßigen Durcharbeiten der Masse bei, indem die Knollenbildung dadurch sehr vermindert wird.

Sämmtliche Gezähe sind ganz von Schmiedeeisen, die Stiele 22 bis 25 mm im Durchmesser, 3,6 bis 4,5 m lang. Die Arbeitstheile der Spatel, Krücken &c. sind viel leichter als bei den Sodaöfen, deren Hitze viel größer ist; sie werden aber durch die Säuren schnell unbrauchbar gemacht und müssen oft erneuert werden. Zu ihrer Unterstützung während der Arbeit sind vor den Arbeitsthüren stets wagerechte eiserne Rollen oder feste, mit einigen Buckeln versehene Stangen angebracht, ebenso von der Decke an Ketten herabhängende Haken, welche den hinteren Theil des Gezähes tragen helfen.

Wenn die Knollen einmal entstanden sind, so können sie nur mit dem Spatel zerschlagen oder zerdrückt werden, was aber jedenfalls geschehen sollte. Hat man jedoch die Beschickung zunächst der Feuerbrücke zu heiß werden lassen, so geräth sie dort ins Schmelzen und ist dann mit den Gezähen nicht mehr zu bewältigen. Dies ist der schlimmste Mißgriff, der vorkommen kann, weil solche steinharte Kuchen sich im Sodaofen fast gar nicht verarbeiten lassen; es passirt namentlich häufig bei unerfahrenen Arbeitern und ist nur durch öfteres Hinwegschaffen der zunächst an der Feuerbrücke liegenden Masse und Ersetzen durch andere Masse zu vermeiden. Uebrigens schmilzt ein schwaches, kochsalzhaltiges Sulfat viel leichter als ein starkes.

In Flammöfen geht selbstverständlich die Arbeit viel leichter vor sich, weil der Arbeiter immer genau sehen kann, was er macht. Ihre Herde brauchen für gleiche Production nur etwa halb so groß wie die der Muffelöfen zu sein. Häufig haben sie aber zwei, zuweilen selbst drei Herde, sei es in terrassenförmiger Anordnung, oder nur durch die Länge des Ofens und die Anordnung der Arbeitsthüren angedeutet; dann wird die aus der Pfanne kommende Beschickung auf dem obersten, resp. hinteren Herd ausgebreitet, und erst dann nach dem vorderen viel heißeren Herd, welcher sich an die Feuerbrücke anschließt, geschafft, wenn die inzwischen fertig gewordene Ladung ihrerseits aus dem letzteren entleert worden ist. Das Sulfat bleibt also dann zweimal, resp. dreimal so lange im Ofen, als bei Oefen mit einfachem Arbeitsherd und kann mit viel größerer Muße fertig gemacht werden. Wenn also z. B. in der Pfanne jede Stunde eine Beschickung eingetragen wird, so bleibt diese eine Stunde auf dem hinteren kälteren und eine zweite Stunde auf dem vorderen heißeren Herde des Ofens, ehe sie ausgezogen wird. Bei Muffelöfen breitet man meist die Ladung sofort gleichmäßig über den

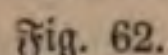


Fig. 62.



ganzen Herd aus, weil hier keine großen Temperaturunterschiede im Inneren der Muffel bestehen.

Die Arbeit im Calcinirofen ist erst als beendigt anzusehen, wenn keine Dämpfe mehr aus der Masse, auch beim Umwenden, aufsteigen, und wenn die Masse sich in ziemlich heller Gluth befindet; zum Schmelzen darf sie aber an keiner Stelle kommen. Man zieht die Masse dann mit Krücken, Fig. 61 *c*, in bereit gehaltene Eisenkarren aus, welche zum Entleeren durch Vornüberstürzen eingerichtet sind. Fig. 62 zeigt eine solche eiserne Schubkarre von der in England gebräuchlichen Form. Sie leiden freilich sehr von dem sauren Sulfat, und der obere Theil muß oft erneuert werden. In den großen Fabriken läuft oft eine Eisenbahn an den Oefen entlang, und es laufen auf dieser vierrädrige Karren (Hunde) dicht unter die Ofenthüren. Vor der Arbeitsthür liegt immer eine Eisenplatte, weil doch stets etwas Sulfat vorbeifällt, welches vor Verunreinigung bewahrt werden muß; auch sollte die Vorderseite des Ofens unter der Thür immer auf ähnliche Weise geschützt sein.

In vielen Fällen zieht man aber das fertige Sulfat gar nicht direct in die Karren aus, weil es unter allen Umständen bei dieser Operation noch viel Gas entweichen läßt, welches in volkreichen Localitäten der Umgebung lästig fallen würde, sondern es ist dann ein Keller unter oder vor dem Ofen angebracht, in

den das Sulfat durch ein, für gewöhnlich bedecktes, Loch in der Ofensohle ausgezogen wird, um sich abzukühlen, ehe es herausgeschafft wird. Fig. 63 zeigt diesen Keller bei *A* im Durchschnitt, wo auch die zu ihm führende Oeffnung *a* in der Ofensohle sichtbar ist. Fig. 64 zeigt ihn mit einer Thür *b* verschlossen von vorn. In englischen Fabriken findet sich diese Einrichtung sehr selten; bei dem dortigen intensiven Betriebe wäre sie auch kaum durchzuführen; nicht nur weil es sehr viel Arbeit kostet, das Sulfat zweimal, statt einmal, zu bewegen, sondern vor allem auch deshalb, weil beim Herausschaffen des Sulfats aus dem Keller die Arbeit im Calcinirofen gestört wird, und man nicht, wie auf dem Continent, längere Pausen zwischen den einzelnen Operationen hat, die man dazu benutzen könnte, den Keller zu entleeren.

Uebrigens erwachsen den englischen Sodafabriken gerade aus diesem Theile ihrer Arbeit große Klagen von Seiten der Nachbaren, wenn die Sulfatöfen und

Fig. 63.



Fig. 64.



das Magazin, in dem das fertige Sulfat aufbewahrt wird, sich in nicht großer Entfernung von öffentlichen Straßen, Feldern ꝛc. befinden. Einigermaßen beugt man solchen Klagen vor, wenn man darauf hält, daß das heiße Sulfat in den Karren und im Magazin, das namentlich bei feuchtem Wetter sehr viel Dämpfe ausstößt, immer sofort mit einer dünnen Schicht von kaltem Sulfat bedeckt wird, welche das Gas in der That gut zurückhält.

Die von dem frischen, heißen Sulfat ausgestoßenen Dämpfe bestehen wesentlich aus theilweise oder ganz wasserfreier Schwefelsäure, wenn die Operation so geleitet worden ist, daß ein starkes Sulfat entsteht, dagegen aus Salzsäure, wenn es schwaches Sulfat (mit 3 Proc. Kochsalz und darüber) giebt, und man kann schon an dem viel stechenderen Geruche der Salzsäure beim Ausziehen der Beschickungen einen gewissen Anhalt über die Stärke des Sulfats gewinnen.

Ob die Arbeit im Sulfatofen gut gewesen ist, darüber giebt zum Theil schon das Aussehen, zum Theil die Analyse Auskunft. Wie ein gutes Sulfat beschaffen sein soll, ist auf S. 79 beschrieben; es soll eine möglichst feinkörnige, gelblichweiße, von Klumpen freie Masse sein. Die rothe Farbe, welche die Klumpen häufig zeigen, deutet nicht gerade darauf hin, daß sie mehr Eisen als der Rest des Sulfats enthalten, sondern nur darauf, daß das in dem weißen Sulfat als so gut wie farbloses Ferrisulfat enthaltene Eisen bei der höheren Hitze, welche eben das Sintern zu Klumpen verursacht hat, in rothes Eisenoxyd übergegangen ist. Die citronengelbe Farbe, welche das heiße Sulfat zeigt, selbst wenn es nach dem Erkalten ganz weiß wird, scheint doch von Eisen herzurühren, denn sie zeigt sich nicht bei dem weniger eisenhaltigen Sulfat, das in mechanischen Oefen hergestellt ist.

Für Unregelmäßigkeiten im äußeren Ansehen des Sulfats, Knollen, geschmolzene Stücke, ungleichmäßige Abröstung u. dgl., wird man den Arbeiter am Calcinirofen verantwortlich machen müssen; ebenso, wenn die Analyse zeigt, daß erheblich viel freie Säure neben unzersetztem Kochsalz vorhanden ist. Wenn dagegen eine gute Mittelprobe des Sulfats entweder zu viel Kochsalz oder zu viel Säure für sich zeigt, so liegt dies an der Pfannenarbeit, und es ist dann die Mischung zu controliren, bezw. abzuändern. Ein Sulfat, welches nicht über 1/2 Proc. freies NaCl und 1 Proc. freie Säure (als SO_3 berechnet) zeigt, wurde früher als ein sehr gutes bezeichnet; heute stellt man schon größere Ansprüche (vgl. die „Betriebsresultate").

Um bei der Arbeit im Muffelofen die Luft noch mehr als gewöhnlich auszuschließen und mithin die Condensation der Salzsäure zu erleichtern, will Wigg (Engl. Pat. 5105, 1879) überhitzten Wasserdampf in den Ofen leiten. Es ist denn doch sehr zu bezweifeln, ob die Kosten und Nachtheile dieses Verfahrens diesen Vortheil nicht mehr als aufwiegen; die allerdings wünschenswerthe Sättigung der Gase mit Wasserdampf (vergl. Cap. 7) läßt sich durch deren Eigenwärme billiger erreichen.

Eine ganz eigenthümliche Arbeitsweise will Pebber einführen (Engl. Pat. 4712, 1891). Man soll Steinsalz in einem Weldon'schen Chlorentwickler mit genügend viel Schwefelsäure, der ein Drittel ihres Volums Salzsäure zugesetzt ist, versetzen und die Zersetzung durch Dampf zu Ende führen. Die Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgelassen, und die Mutterlauge (die ja stark verdünnt sein muß!] bei der nächsten Behandlung mit Salz mit angewendet. Die Krystalle werden geröstet (was soll das heißen?), um die Salzsäure auszutreiben; die Dämpfe gehen, ebenso wie diejenigen aus dem Chlorentwickler, in einen Koksthurm. Statt des Chlorentwicklers kann man auch in gewöhnlichen Sulfatöfen arbeiten, und in diesen gemahlenes Steinsalz mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salzsäure behandeln, aber bei so niedriger Temperatur, daß kein Bisulfat entsteht. (? Das scheint ganz unsinnig und die Idee des Ganzen, daß man Steinsalz durch Zusatz von Salzsäure zur Schwefelsäure leichter zersetzlich machen sollte, ist auch ganz crud.)

Mechanische Sulfatöfen.

Zwei Umstände machen den Sulfatofenbetrieb, wie er bisher beschrieben worden ist und bis 1875 allgemein ausgeführt wurde, zu einem sehr unangenehmen. Der eine ist der, daß die scharfen Salzsäuredämpfe, die bei dem Umrühren in der Pfanne und dem Umkrählen im Calcinirofen unvermeidlicherweise öfters aus den Arbeitsöffnungen herausdringen, den Arbeitern äußerst lästig fallen und selbstverständlich auch gesundheitsschädlich sind, wenn auch nicht entfernt so sehr wie Chlor- oder Salpetersäuredämpfe, so daß die Sulfatarbeiter im Ganzen keineswegs am schlimmsten unter den Arbeitern einer chemischen Fabrik daran sind, obwohl sie mit am höchsten bezahlt werden. Aber bei ungünstiger Witterung und nicht genügendem Zuge in der Condensation können sogar dicke Wolken von Säurenebeln aus dem Sulfathause herausquellen und selbst die Umgebung der Fabrik belästigen. Wollte man dem durch Verstärkung des Zuges in den Condensationseinrichtungen steuern (was gar nicht immer leicht angeht), so würde man nur zu leicht in den umgekehrten Fehler verfallen, nämlich die Gase so schnell durch die Apparate hindurch treiben, daß die Condensation nicht vollständig würde und Säure aus dem Kamin entwiche. Schon dadurch macht sich dieses häufige Entweichen von Säuredämpfen im Sulfathause recht kenntlich, daß dessen Dach sehr leidet, und man Ziegel, Schiefer u. s. w. nur durch einen dicken Theeranstrich längere Zeit erhalten kann.

Ein anderer Uebelstand der von Hand betriebenen Sulfatöfen ist der, daß man, vor allem bei der Pfanne, so sehr von der Geschicklichkeit und dem guten Willen der Arbeiter abhängig ist. Wenn beides jedoch nicht vorhanden ist, so ist die Folge nicht nur, wie anderswo, das Verderben dieser oder jener Operation, sondern ein häufiges Zerspringen der Pfannen, deren Ersatz schwere Kosten und Betriebsstörungen mit sich bringt. Nirgends ist man mehr als hier von dem guten Willen der Arbeiter abhängig, da man bei Arbeitseinstellungen und dergleichen unmöglich sofort neue Leute heranziehen kann.

Aus diesen Gründen hatte man sich schon früher bestrebt, den Sulfatofenbetrieb zu einem mechanischen zu gestalten, um einerseits den Arbeitern eine sehr unangenehme und gesundheitsschädliche Arbeit abzunehmen, andererseits den Fabrikanten weniger von der Geschicklichkeit, dem guten Willen, der Laune und der Nüchternheit der Leute abhängig zu machen. Lange Zeit hatten diese Versuche keinen Erfolg, da man keinen der gleichzeitigen Einwirkung der Hitze und der Säure widerstehenden Apparat herzustellen vermochte. Die erste einigermaßen gelungene Lösung der Aufgabe war der Ofen von Jones und Walsh (Engl. Pat. Nr. 1864 von 1875, zuerst öffentlich beschrieben vom Verfasser im Polyt. Journ. 220, 232). Dieser Ofen, die mit ihm erhaltenen Resultate und eine Anzahl von Neuconstructionen und Verbesserungen im Einzelnen sind in der ersten Auflage dieses Buches, S. 88 bis 97, genauer beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Jener Ofen besaß eine feste, kreisförmige Schale von 4,2 bis 4,8 m Durchmesser, mit flachem Boden und aufstehendem Rande, von oben durch ein seitlich angebautes Koksfeuer erhitzt; in der Mitte der Schale rotirte

eine stehende eiserne Welle mit horizontalen Querarmen, an denen Rührpflüge saßen. Ich muß hier auf die damals gegebene Beschreibung verweisen, da der erste Ofen von Jones und Walsh, trotz der ihm anfangs gezollten Lobsprüche und des Umstandes, daß wirklich 30 derselben erbaut wurden (übrigens sämmtlich abweichend von der Patent-Beschreibung), an zu vielen Uebeln krankte und von den Erfindern selbst durch eine neue Construction ersetzt wurde (Engl. Pat. 2481 vom 26. Juni 1877), bei der die stehende Pfanne mit rotirendem Rührwerk durch eine rotirende Pfanne mit stehendem Rührwerk ersetzt ist. Die Pfanne *A* (Fig. 65 bis 66) besteht aus Schmiedeeisen, mit Gußeisen-Futter; sie ruht auf

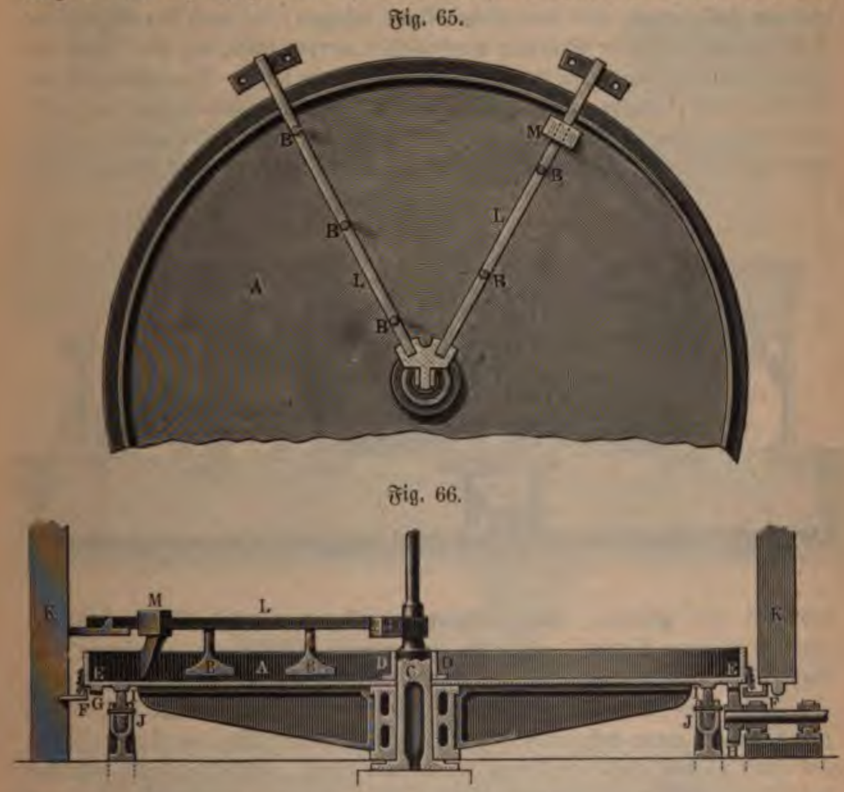
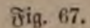


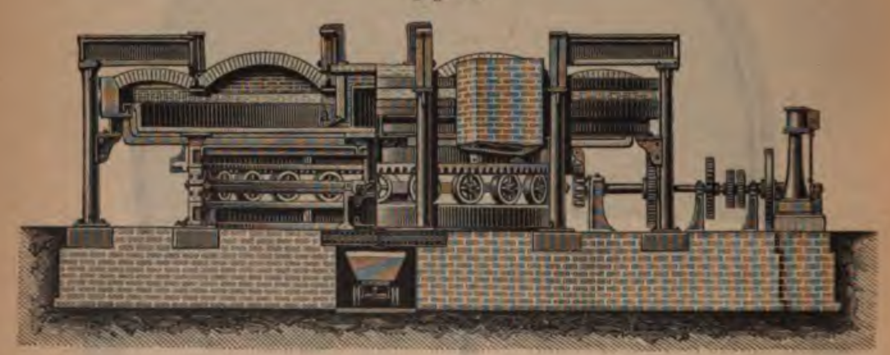
Fig. 65.

Fig. 66.

einem centralen Zapfen *C*, der durch einen mit der Pfanne selbst verbundenen Mantel *D* vor Berührung mit den Chemikalien geschützt ist. Um die Pfanne herum läuft ein Kragen *E*, der in eine mit Sand gefüllte, unbewegliche Rinne *F* taucht, die an dem Mauerwerke angebracht ist und einen gasdichten Abschluß während des Umdrehens bewirkt. Der unter dem Pfannenboden herumlaufende Zahnkranz *G* und das Zahnrad *H* vermitteln die Umdrehung der Pfanne, wobei ihr Gewicht durch die auf der Kreisschiene *I* laufenden Rollen *JJ* getragen wird, ähnlich wie bei Eisenbahn-Drehscheiben. Die Pfanne wird mit einem Gewölbe von beliebiger Form bedeckt, dessen Anfang bei *K* sichtbar ist; auf der einen Seite

desselben ist eine Oeffnung zur Verbindung mit dem angebauten Feuerherde, auf der anderen Seite eine solche zur Abführung der Gase. Gegenüber der ersten Oeffnung gehen von der Centralwelle im Winkel von 60° zwei starke Arme *L L* aus, an denen eine Anzahl von Rührern *B* oder Pflügen *M* in gleichen Abständen von einander in der Art angebracht sind, daß die Pflüge des einen Armes in den von den Pflügen des anderen gelassenen Zwischenräumen arbeiten und mithin der ganze Pfannenboden bestrichen wird. Das (zur Schonung der schmiedeeisernen Außenpfanne vorhandene) gußeiserne Futter besteht aus mehreren Segmenten, für die im Patente eine besondere Expansionsverbindung beschrieben ist. Die Beschickung sollte durch eine bewegliche Rinne erfolgen, die nach Beendigung der Arbeit wieder in schiefer Stellung herabgelassen werden sollte, um den Inhalt der Pfanne beim Rotiren darin theilweise hinaufsteigen zu lassen. Augenscheinlich hat sich diese Entleerungsvorrichtung nicht bewährt, denn ein neues Patent Nr. 976, von 1880 (Deutsch. Pat. Nr. 11953) zeigt eine weit vollkommenere Entleerungsvorrichtung, die aus Fig. 67 wohl ohne weiteres verständlich sein wird,


Fig. 67.



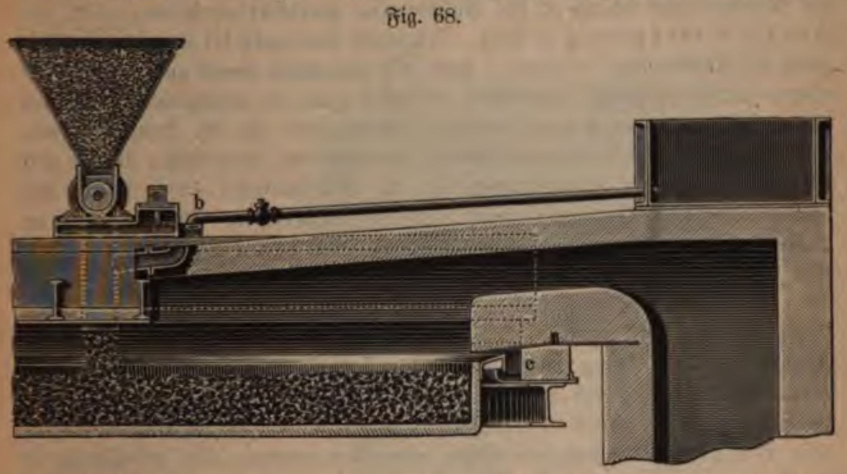
nebst der dort gezeigten etwas verschiedenen Anordnung des Sandverschlusses. In diesem neuen Patente wird auch ein anderer, gekrümmter gußeiserner, am Rande fest angebrachter Rührarm vorgeschrieben (Fischer's Jahresb. 1881, S. 264). Aus späterer Auskunft von Jones (Proc. Soc. Chem. Ind. 1881, p. 85) ersieht man, daß dieser Rührer so gestellt wird, daß eine Kruste Sulfat von etwa 25 mm Dicke am Boden der Pfanne bleibt, welche das Eisen sehr vor der Säure schützt. Die Pfanne bleibt daher so gut wie unbeschädigt, während man den Rührer alle zwei oder drei Monate erneuern muß.

Fig. 67 zeigt die spätere Form des Jones-Ofens (nach einer den erwähnten „Proceedings“ beigelegten, dort aber nicht erläuterten Ansicht). In der linken, im Durchschnitt gezeichneten Hälfte bemerkt man bei *a* das Rührmesser, Fig. 68 zeigt die eine Hälfte der Pfanne im vergrößerten Maßstabe mit verschiedenen Einzelheiten, namentlich mit Bezug auf die Speisung mit Salz (bei *a*) und Säure (bei *b*), und den Uebergang der rotirenden Schale in das feste Gemäuer (hier dasjenige der Feuerbrücke) bei *c*. Fig. 69 zeigt, wie Jones später (nach Mactear) ebenfalls continuirliche Speisung einführte, mittelst der

Speiseschraube *a*; hier sei wieder auf das feste Rührmesser *b* und den Entleerungsschieber *c* hingewiesen. Diese letztere Construction scheint sich bei der Mehrzahl der Jones-Oefen nicht zu finden.

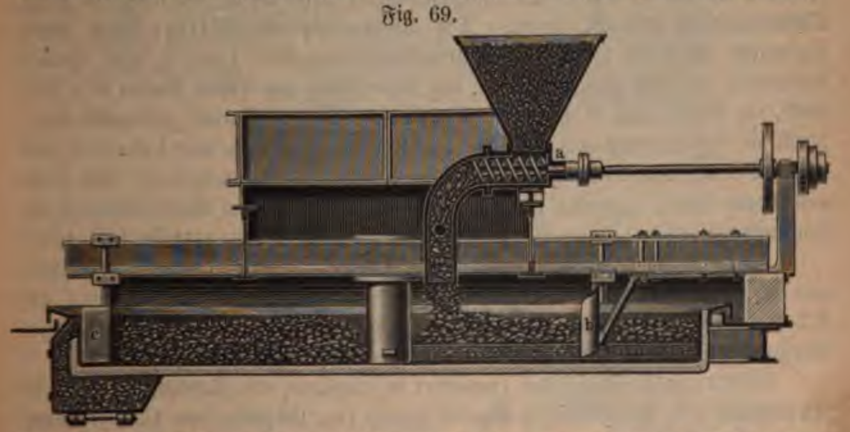
Die mechanische Construction des Jones-Ofens scheint keineswegs so gut wie diejenige des (allerdings entschieden durch ihn hervorgerufenen) Mactear-

Fig. 68.



Ofens zu sein; jedenfalls steht er diesem in Bezug auf die Condensation der Salzsäure nach, die ja bei beiden sämmtlich mit Feuergasen gemischt, aber beim Jones-Ofen im Anfange der Operation stürmisch, später langsam, also ganz wie bei Handöfen entwickelt wird. Zwar läßt sich durch geeignete Apparate die

Fig. 69.



Salzsäure sämmtlich condensiren, aber man erhält nur wenig starke Säure; das meiste ist zu schwach für den Verkauf, theilweise auch zu schwach für Chlorfabrikation. Um gut zu condensiren, muß man die Arbeit viel langsamer führen, als man es sich anfangs versprochen hatte, was natürlich erheblich größere Auslagen für Kosten, Arbeit und Zinsen mit sich bringt.

Der Jones-Ofen in seinen verschiedenen Formen verbreitete sich trotz seiner Kostspieligkeit und trotz der erheblichen damit verbundenen Uebelstände recht rasch. Schon 1878 waren 30 derselben nach dem älteren Systeme erbaut worden, von denen aber der größte Theil wieder eingestellt worden ist. Auch das zweite, weitaus bessere System ist vielfach eingeführt worden. Erheblich günstiger als für Natriumsulfat scheint er für Kaliumsulfat gearbeitet zu haben, z. B. bei Vorster u. Grüneberg zu Kalk. Jedenfalls kann man bei ihm jede Belästigung der Nachbarschaft vermeiden, kann alle Salzsäure (wenn auch nicht in genügend starkem Zustande) condensiren, bekommt damit ein vorzügliches Sulfat mit einem Aufwande von 4 Proc. weniger Schwefelsäure als bei Handöfen (nur 85,80 H_2SO_4 auf 100 trockenes NaCl, gegenüber der theoretischen Menge von 83,76 H_2SO_4); der Koksverbrauch soll für Natriumsulfat $12^1/_2$ Proc., für Kaliumsulfat 15 Proc. vom Gewichte des Sulfats betragen. Die Ersparniß an Arbeitslohn gegenüber dem Handofen kann auf zwei Drittel angeschlagen werden. Ein Ofen der beschriebenen Art liefert etwa 7500 kg in 24 Stunden.

Ein Riesenofen nach diesem Principe ist in Gateshead errichtet worden (Polyt. Journ. **246**, 383). Die Pfanne hat hier einen Durchmesser von 9,6 m; der mittlere Ring von 4,5 m Durchmesser läßt einen äußeren ringförmigen Raum von 2,55 m Breite mit drei Rührern als eigentliche Arbeitsfläche. Die Feuerung geschieht mittelst Wilson'scher Gasgeneratoren, die im nächsten Capitel beim Hargreaves-Verfahren näher beschrieben werden. Die Beschickung ist 25 Tonnen fein gemahlenes Steinsalz und kann einmal alle zwölf Stunden durchgesetzt werden; die Entleerung dauert 25 Minuten. Die Salzsäure läuft aus den Koksthürmen mit 15 bis 16,5° B. (11,5 bis 13° D.), kalt gemessen, ab. Die Anlagekosten des Ofens mit sechs Koksthürmen, Dächern, Gasgeneratoren rc. betragen fast 280000 Mk. Die Inbetriebsetzung dieses Ofens soll übrigens große Schwierigkeiten gemacht haben. Die Anwendung des Wilson'schen Gasgenerators für diesen Ofen ist im Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 456, speciell beschrieben; es wird dort angegeben, daß man früher pro Tonne Sulfat $6^1/_4$ Ctr. Koks, im Werthe von 8 sh. 9 d. und 4 d. für Feuerungsarbeit gebraucht habe, durch die Gasfeuerung aber auf $6^1/_2$ Ctr. Kohlen, im Werthe von 1 sh. 2 d., mit einem Betrage von 11 d. für Arbeit und Dampf herabgekommen sei, also 2 sh. pro Tonne spare. (Hierbei ist leider nicht erwähnt, daß bei Kohlenfeuerung die condensirte Salzsäure immer viel schwächer als bei Koksfeuerung ausfällt; s. S. 153.)

Ich habe diese Riesenöfen im Jahre 1889 in Betrieb gesehen, und zwar mit Wilson-Generatoren. Man bekam dort ein Sulfat mit nur 0,1 bis 0,2 Proc. NaCl, aber eine Salzsäure von nur 1,08 specif. Gew. (= $10^1/_2$° B.)! Vermuthlich ist diese Art von Betrieb auf die Länge nicht haltbar gewesen.

Mactear's Sulfatofen (patentirt in England, 28. November 1879, in Deutschland Nr. 18627) ist in Fig. 70 gezeigt (im Maßstabe von 1 : 80). Auch dieser ist ein Drehherd, nur wenig abgeändert von dem Sodacalcinirofen desselben Erfinders (vergl. Cap. 13), dessen Untergestell *d* mit Rädern *n* auf einer kreisförmigen Schiene läuft. Die Dichtung wird ebenfalls durch eine von dem Gewölbeträger *a* herunterragende und in die mit Sand und dergleichen (am zweckmäßigsten mit pulverförmigem Sulfat selbst!) gefüllte Rinne *s* tauchende Leiste

bewirkt. Ebenso wird die Bewegung durch einen unterhalb der Pfanne herumlaufenden Zahnkranz bewirkt, in den ein von dem Vorgelege *t* getriebenes Kammrad *w* eingreift.

Eigenthümlich für diesen Ofen ist die continuirliche centrale Speisung. Für diese dient die in der Mitte der Pfanne befindliche gußeiserne Schale *e*; der übrige

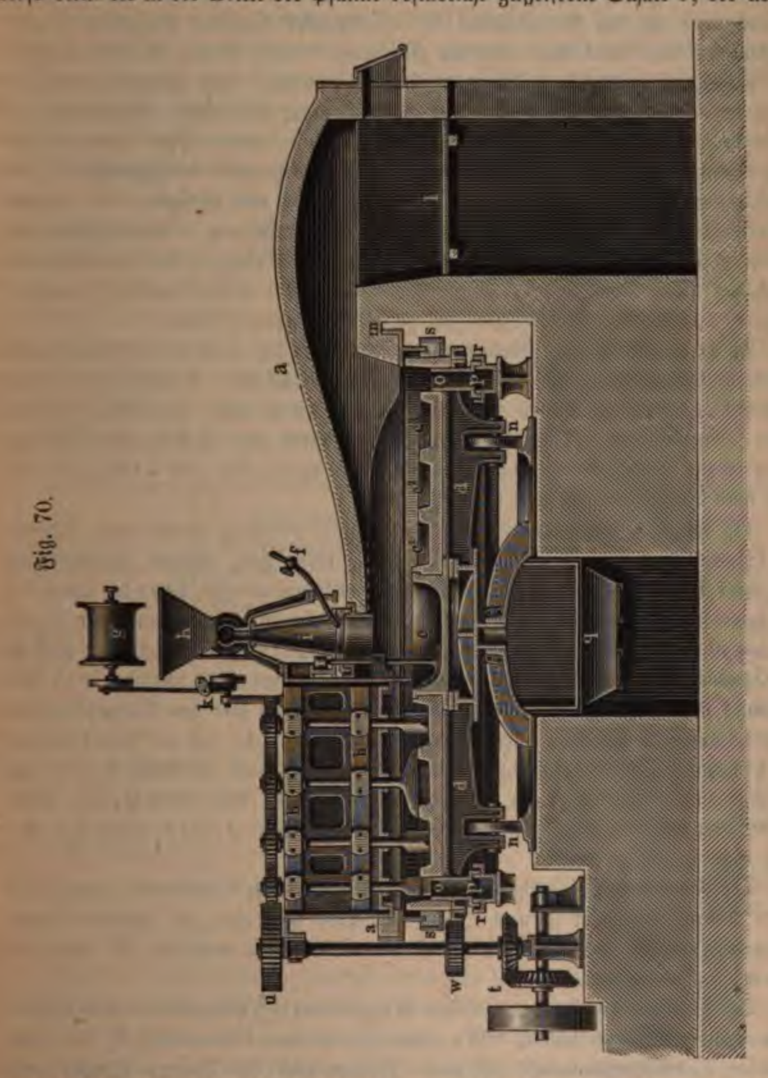


Fig. 70.

Theil des Pfannenbodens ist mit in Theer gekochten feuerfesten Ziegeln gefüttert, der durch einen eigenthümlichen, der Hitze und den Säuren widerstehenden Kitt von dem Eisen getrennt ist. In diesem Futter sind die kreisförmigen Vertiefungen c^1, c^2, c^3 ausgespart, hinter c^3 befindet sich die aus Gußeisen bestehende Abthei-

lung zur Aufnahme des fertigen Sulfats. In die mittlere Schale *e* werden sowohl das Salz, wie auch die Schwefelsäure, continuirlich in genau richtigem Verhältnisse eingeführt, die Säure durch das Rohr *f*, das Salz durch eine von dem Trichter *h* herkommende, oberhalb des Rohres *i* mündende Schnecke. Das Salz langt durch ein, nicht gezeichnetes, Becherwerk an, das über die Rolle *g* läuft, die von dem an den Kammrädern des Rührwerkes sitzenden Vorgelege *k* mitgenommen wird. Das oben erwähnte Vorgelege *t* treibt ferner ein Kammrad *u*, das vier andere in derselben Ebene liegende Kammräder und dadurch gleichfalls die in dem Rahmen *bb* befestigten vier Rührschaufeln mitnimmt. Hierdurch wird der in der Mittelschale *e* gebildete und allseitig über deren Rand überfließende Brei erfaßt, bei seinem Vorübergehen unter dem Rührwerke durchgearbeitet und allmälig dem Rande zugeschoben, wo er im Zustande von fertigem, in trockenes Pulver verwandeltem Sulfat continuirlich in die Abtheilung *o* herunterfällt, die mit ihrem im doppelten rechten Winkel abgebogenen Ansatze *r* in den Sandverschluß der fixen Kreisrinne *p* eingreift. Diese führt wieder zu der Sammelbüchse *q*, aus der das Sulfat von Zeit zu Zeit ausgeleert wird.

Zu beiden Seiten des Rührwerkes befindet sich im Innern der Pfanne eine gußeiserne Schutzwand, die oben das Gewölbe durchbricht, so daß die stehenden Wellen hier eintreten können und das ganze System nicht den heißen sauren Gasen ausgesetzt ist. Diese selbst entweichen durch zwei gußeiserne Rohre zu beiden Seiten dieser Abtheilung. Ein englisches Patent von 1884 (Nr. 10812) giebt noch Verbesserungen von Einzelheiten.

Ein solcher Ofen producirt im Durchschnitt 1000 kg Sulfat pro Stunde. Die Condensation der Salzsäure ist in Folge ihrer ganz stetigen Entwickelung trotz ihrer Verdünnung durch Feuergase eine vollkommene (95 Proc. der Theorie), und zwar soll sie angeblich ohne Waschthürme stärker als aus Flammöfen, ebenso gut wie aus den besten Muffelöfen gewonnen werden, und dabei soll nur halb so viel Condensationsraum wie bei diesen gebraucht werden; doch scheint diese Behauptung übertrieben zu sein (vergl. unten). Daß auch hier das Entweichen von Säuredämpfen in den Arbeitsraum wegfällt, daß man sehr viel an Arbeit erspart und sehr gutes Sulfat bekommt, sowie daß man hier auch Steinsalz eben so gut wie Siedesalz verarbeiten kann, versteht sich von selbst. Auch versteht man leicht, daß die Reparaturen hier nicht so bedeutend wie bei dem Jones-Ofen sind, der lange nicht so viel producirt.

Die Feuerung ist in Fig. 70 als gewöhnlicher Rost *l* angedeutet; man kann in der Praxis, wie beim Jones-Ofen, nur Koks oder eine gut regulirte Generatorgas-Feuerung verwenden, da sonst die Condensationsthürme sich bald mit Ruß verstopfen würden.

Das Product des Mactear-Ofens ist leicht unter 0,5 Proc. NaCl und 0,8 Proc. freier Säure (SO_3) zu halten. Mactear (Proc. Soc. Chem. Ind. **1**, 75) giebt folgende Durchschnittsanalyse (?) eines Postens von 35 Tonnen Sulfat aus seinem Ofen: 97,96 Na_2SO_4, 0,53 H_2SO_4, 0,10 NaCl, 1,16 $CaSO_4$. Unlöslich in Wasser 0,25, dabei 0,09 Fe_2O_3; alles Eisen unlöslich in Wasser. Von den 0,09 Fe_2O_3 kam 0,05 auf die Säure und nur 0,04 auf den Ofen und die Gezähe. Man kann nach Belieben das Sulfat entweder ganz feinpulverig für

Glasfabrikation, oder in dichterem, aber dabei von halbgeschmolzenen Klumpen freiem Zustande herstellen, wie er sich für Sodaöfen am besten eignet. (Aus anderer, privater, Quelle kann ich folgende Analyse von im Mactear-Ofen erhaltenem Sulfat geben: Na_2SO_4 97,40; NaCl 0,08; H_2SO_4 1,00; Fe_2O_3 0,08; Al_2O_3 0,06; $CaSO_4$ 0,97; $MgSO_4$ 0,03. Unlöslich in Salzsäure 0,02; H_2O 0,30.)

Mactear (a. a. O.) nimmt für seinen Ofen folgende Vorzüge in Anspruch. Während ein Sulfatflammofen der S. 149 ff. gezeigten Construction in sechs Tagen 68 Tonnen Sulfat liefert und drei Mann pro Schicht braucht, also pro Mann elf Tonnen wöchentlich producirt, macht man in seinem Ofen 144 Tonnen, und braucht nur 1½ Mann pro Schicht (nämlich einen Ofenarbeiter pro Ofen und einen Maschinenwärter für zwei bis drei Oefen), was ein Viertel der Arbeiterzahl bedeutet. Der Betrag des Lohnes für die Bedienung der Oefen, einschließlich Zufuhr und Abfuhr der Materialien und Bedienung der Condensationsthürme, stellt sich bei Newcastler Flammöfen auf 34¾ Pence, bei Glasgower Muffelöfen auf 35½ Pence, bei Mactear-Oefen auf 14 Pence pro Tonne. Bei letzterem braucht man 225 kg Koks pro Tonne Sulfat und soll mit Gasgeneratoren dieselbe Arbeit mit dem gleichen Gewichte an Kleinkohlen verrichten; dazu erspart man noch 3 Proc. der Schwefelsäure. (Dies wurde von Carey bestritten, s. u.) Folgende Tabelle ist gleichzeitig lehrreich in Bezug auf die wirklichen Kosten pro Tonne Sulfat, auch bei den anderen Ofenarten (für 1881):

	Newcastler Flammöfen		Glasgower Muffelöfen		Mactear-Oefen	
	Ctr. sh.	sh.	Ctr. sh.	sh.	Ctr. sh.	sh.
Arbeitslohn		2,90		2,96		1,17
Koks	4,29 à 10,4	2,65		—	4½ à 12	2,70
Kohlen	2,40 à 3,54		10 à 5½	2,75		—
Dampf		—		—		0,50
Reparaturen		1,50		1,50		0,92
Zinsen und Amortisation 20 Proc. . .		0,50		0,75		0,64
		7,55		7,96		5,93
Ersparte Säure abzuziehen		—		—		1,00
		7,55		7,96		4,93

Man darf nicht übersehen, daß bei dieser von dem Erfinder gegebenen Tabelle die Annahmen für den Mactear-Ofen jedenfalls sehr günstige sind; auch ist hier die Licenzgebühr von 0,5 sh. nicht angeführt. Sie wurden auch in der Sitzung selbst (Proceedings etc., p. 95) von Carey corrigirt, bei dessen Muffelöfen zwar 2,87 sh. für Arbeit, aber nur 1,4 sh. Kohle (zu 4 sh. pro Tonne), 0,54 sh. für Reparaturen und 0,42 sh. für Zinsen und Amortisationskosten, im Ganzen 5,24 sh., nicht, wie Mactear berechnet, 7,96 sh. pro Tonne ausgegeben werden. Um gerecht zu sein, müssen wir erwähnen, daß beide Herren eine Parteisache

verfochten, Mactear seinen mechanischen Ofen, Carey den im Uebrigen ausgezeichnet bewährten „Ueberdruckofen" seiner Firma (Gaskell Deacon u. Co.).

Jedenfalls scheint der Mactear-Ofen demjenigen von Jones in Bezug auf Arbeitslohn, Brennmaterial-Verbrauch und Salzsäurecondensation überlegen zu sein. Nach schriftlicher Auskunft des Erfinders vom October 1882 arbeitete man damals mit Gasfeuerung (Wilson'sche Gasgeneratoren) und verbrauchte ein sehr untergeordnetes Brennmaterial zu dem Preise von 3 sh. die Tonne ab Fabrik, wovon allerdings $6^1/_4$ Ctr. (315 kg) pro Tonne Sulfat nöthig waren. Aber im amtlichen Pariser Ausstellungsberichte von 1891 (S. 72) sagt Lequin, der Generaldirector der Fabriken von Saint-Gobain, daß man dort von den Gasgeneratoren wieder auf die Koksfeuerung habe zurückkommen müssen, und daher die erwartete Ersparniß an Brennmaterial nicht eingetreten sei.

Aus privater, aber zuverlässiger, Auskunft einer großen Fabrik, welche Erfahrungen mit beiden Arten von Oefen besitzt, kann ich anführen, daß in Bezug auf Reparaturbedürftigkeit der Mactear-Ofen auch dem neueren Jones-Ofen weit überlegen ist, der in dieser Beziehung ganz unerträglich war. Freilich bietet auch beim Mactear-Ofen der Boden noch immer Schwierigkeiten, die am besten in folgender Weise überwunden werden. Auf das Eisenblech bringt man erst eine Schicht von Gyps, dann ein dickes Bleiblech, auf dieses wieder Gyps, und in diesen werden nun möglichst säurefeste Steine eingebettet. Die Rührer (die man nicht erst durch Scheidewände vom Feuer abschließt), dauern mehrere Wochen; sie kommen lange nicht so leicht in Unordnung, wie beim Jones-Ofen. Man hat übrigens den ersten (dem Mittelpunkte nächsten) Rührer im Mactear-Ofen, der am meisten leidet und der deshalb die Salzsäure zu eisenhaltig macht, in Chauny durch einen thönernen Rührer ersetzt, was gerade hier, wo die Masse noch dünn ist, am ehesten angeht.

In Bezug auf die Säure-Condensation führt Mactear an, daß ein Koksthurm von $5 \times 5 \times 48$ Fuß ($1{,}5 \times 1{,}5 \times 14{,}5$ m) für einen 30 Tonnen in 24 Stunden producirenden Mactear-Ofen genüge, d. h. 120 Cubikfuß pro Tonne Sulfat in 24 Stunden, während die besten Flammöfen 400 Cubikfuß, und sämmtliche 210 im Jahre 1867 in Großbritannien amtlich untersuchten Oefen im Durchschnitt 484 Cubikfuß Condensationsraum besitzen sollen (vergl. hierüber Zuverlässiges im siebenten Capitel). Ein nachträglicher Waschthurm ist nicht vorhanden. Carey führte in der Discussion an, daß diese Zahlen viel zu hoch seien. Man braucht bei ihm nur 150 Cubikfuß Condensationsraum, und Waschthürme seien überhaupt in Lancashire ganz verschwunden. Die Säure wird, trotzdem die Verkühlung nicht ganz genügt, nach dem gedruckten Circular sämmtlich vom specif. Gew. 1,125 bis 1,135 (= 16 bis 17° B.) erhalten (nach einem Briefe Mactear's jedoch nur mit 1,12 = $15^1/_2$° B.), und zwar 98 Proc. der theoretisch erhältlichen Menge, mit einer dem Gesetze mehr als entsprechenden Condensation. Aus dem Ofen entweicht absolut kein Gas, auch nicht beim Entladen. Die Reparaturen sind gering; man kann sie im Ganzen auf 8 d. pro Tonne rechnen, viel weniger als bei Handöfen für die Pfanne allein. Die gute Qualität des Sulfats ist schon oben erwähnt worden; man kann dabei Steinsalz ebenso leicht und noch besser als Siedesalz verarbeiten (vergl. S. 127 f.). Rechnet man

nun, daß die Mactear-Oefen viel weniger Condensationsraum brauchen und geringere Bodenfläche und Dachfläche beanspruchen, so zeigen sich selbst ihre Anlagekosten bedeutend geringer als diejenigen von Handöfen.

In dem Berichte von Lequin (s. o.) ist angeführt, daß man in Chauny zur Bewältigung des Gases der Mactear-Oefen ganz außerordentlich weitläufige Condensatonseinrichtungen anlegen mußte (die im siebenten Capitel näher beschrieben werden sollen) und doch nur auf Säure von 18° B. (= 1,142) kommt, während manche englische Fabriken gar nur auf 14° B. (= 1,108) kämen. Um auf die in Frankreich verlangte Handelsstärke von 33 Proc. HCl ($20^1/_2$° B.) zu gelangen, mußte man so verfahren, daß man für einen Theil des Sulfats auf die primitive Art der Operation in Eisencylindern zurückkam, aus denen man starke Salzsäure zur Vermischung mit der Säure aus dem Mactear-Ofen gewinnt, während das hier erhaltene Bisulfat in die Mactear-Oefen geht, und dort mit frischem Salz gemischt in Sulfat übergeführt wird, was natürlich die Arbeit wesentlich theurer macht (a. a. O. S. 73).

Man hatte früher in einer ganzen Reihe von Fabriken, zuerst in England, dann auch in Frankreich, die Mactear-Oefen mit Wilson'schen Gasgeneratoren versehen. Man ist aber hiervon wieder abgegangen und zur Rostfeuerung mit Koks zurückgekehrt, vermuthlich wegen der durch den Ruß und die Flugasche der Gasfeuerung entstehenden Schwierigkeit bei der Salzsäure-Condensation (vergl. S. 184 bei den Jones-Oefen).

Auch der Mactear-Ofen hat sich trotz seiner großen Kosten (40 000 Mk. für den Ofen allein) in den großen Fabriken eine ziemliche Verbreitung verschafft, was freilich heute kaum mehr der Fall wäre, da ihm eben, wenn auch in erheblich geringerem Grade als dem Jones-Ofen, der Fehler anhängt, die Salzsäure nicht stark genug zu liefern, ein Fehler, der von dem Principe, sämmtliche Säure durch Flammfeuer auszutreiben, unzertrennlich ist; daher die oben (S. 168) aus den amtlichen Berichten erwähnte Thatsache, daß die bisher mechanische Oefen besitzenden Fabriken, trotz der enormen dafür aufgewendeten Kosten, sie allmälig durch Deacon-Handöfen ersetzen, um mehr starke Säure zu erhalten. Dies wird um so mehr angezeigt sein, als die Koksfeuerung der Mactear-Oefen doch sehr theuer kommt. Im Jahre 1889 kostete z. B. in Nord-England Koks 9 sh., Kohlen nur 3 sh. 6 d. die Tonne.

Newall (Engl. Pat. von 1880, Nr. 2417) will eine Sulfatpfanne aus Phosphorbronze machen, mit Doppelboden, der durch Einleiten von Dampf oder heißer Luft das durch einen mechanischen Rührer bewegte Gemisch von Kochsalz und Schwefelsäure auf 120° erhitzen soll. Soll die Zersetzung in der Pfanne selbst zu Ende geführt werden, so soll man schließlich bis 350° erhitzen.

Herman (Engl. Pat. 1887, Nr. 13 983) will das Sulfat aus der mechanisch betriebenen Pfanne mittelst Gliederketten ausziehen.

Eine Anzahl von Erfindern hat sich bestrebt, die größte Schattenseite der früheren mechanischen Oefen, nämlich die Vermischung des sämmtlichen Salzsäuregases mit Feuergasen, zu vermeiden. In dem englischen Patente von Black und Hill vom 14. Juni 1877 wird die von oben geheizte Pfanne mit Rührwerk, wie sie Jones und Walsh construirt haben, in ihren wesentlichen Theilen

beibehalten; es wird ihr aber nur die Function überlassen, welche dem Calcinirofen bei dem gewöhnlichen Verfahren zukommt. Die erste Einwirkung der Schwefelsäure auf das Salz findet aber in einem besonderen, ebenfalls mit Rührwerk versehenen Apparate statt, welcher von unten geheizt ist, ganz wie eine gewöhnliche Sulfatpfanne. Diese Construction ist in unserer ersten Auflage, S. 97 und 98, beschrieben und abgebildet, worauf hier verwiesen wird, da ihr später die unten zu beschreibende Construction von Black und Larkin in derselben Fabrik vorgezogen wurde.

Noch weiter ging ein von Cammack und Walker am 3. März 1876 in England patentirter Ofen (abgebildet und beschrieben in unserer ersten Auflage, S. 98 bis 105), bestehend aus einer von außen geheizten Röhre von 0,9 bis 1,2 m Durchmesser, an deren einem Ende Salz und Schwefelsäure continuirlich eingeführt und der Röhre entlang bewegt werden, während am anderen Ende continuirlich fertiges Sulfat herauskommt und die Salzsäure in ganz gleichförmiger Weise fortwährend abgegeben wird. Hier wird also die Anwendung eines Flammfeuers ganz umgangen, und sämmtliche Salzsäure in concentrirtem Zustande, und zwar in durchaus gleichförmiger Art während der ganzen Zeit entwickelt. Dieser sehr interessante Ofen ist von Golding und Davis zu Widnes erbaut, aber bald wieder außer Betrieb gesetzt worden, weil man die mechanischen Schwierigkeiten nicht überwinden konnte. Die beiden Wellen im Inneren des Cylinders, für welche sich innen Unterstützungslager unmöglich anbringen lassen, zeigten unter dem Einflusse der Hitze bald eine Einsenkung, in Folge wovon die Zähne und Rührer nicht mehr gehörig arbeiteten, und die Salzmischung, statt sich gleichmäßig fortzubewegen, an den Seiten des Cylinders hängen blieb und den Cylinder verstopfte. Da dieser Ofen für den Chlorproceß von Deacon ganz besonders günstig sein mußte, so wurde er von dessen Firma wieder aufgenommen, mußte aber auch hier wieder aufgegeben werden, weshalb ich nur auf die Beschreibung in der vorigen Auflage verweisen will.

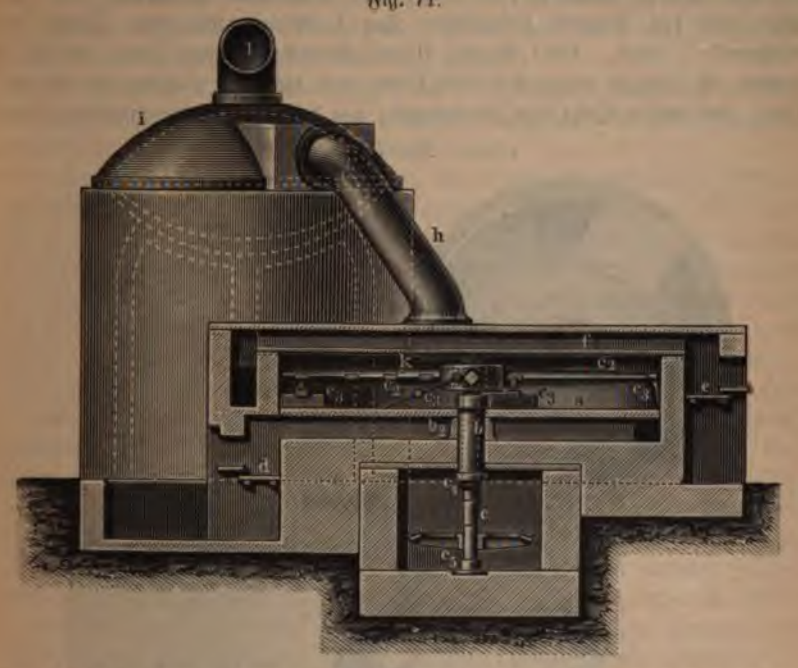
Auf einem anderen Principe beruht der Ofen von Hazlehurst (Engl. Pat. Nr. 509, 1882), bei dem sich eine Zersetzungsretorte auf horizontalen hohlen Zapfen umdreht; durch einen dieser Zapfen wird die Schwefelsäure eingeführt, durch den anderen geht das Säuregas hinaus; die Erhitzung erfolgt von unten. Innerhalb der Retorte, an deren Oberseite, sind Schaber an einer von einem der Zapfen ausgehenden Stange befestigt, die die Wände rein halten. — Daß dieser Apparat nicht praktisch brauchbar war, scheint keinem Zweifel zu unterliegen.

Mackenzie (Engl. Pat. Nr. 304, 1883) will eine ganze Reihe von Retorten mit einander verbinden, durch die die Materialien hinter einander passiren. Dieses Patent ist nicht einmal bis zur formellen Durchführung gekommen.

Walker's Ofen (Engl. Pat. Nr. 9760, 1887) ähnelt durchaus demjenigen von Cammack und Walker im Princip und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß, statt eines, zwei rotirende Cylinder mit Rührwerk vorhanden sind, von denen der niedriger liegende die Masse des höher liegenden zur Beendigung der Operation empfängt. Es ist mir nicht bekannt, ob dieser Ofen je zur Ausführung gekommen ist; er würde sie kaum lange Zeit überdauert haben.

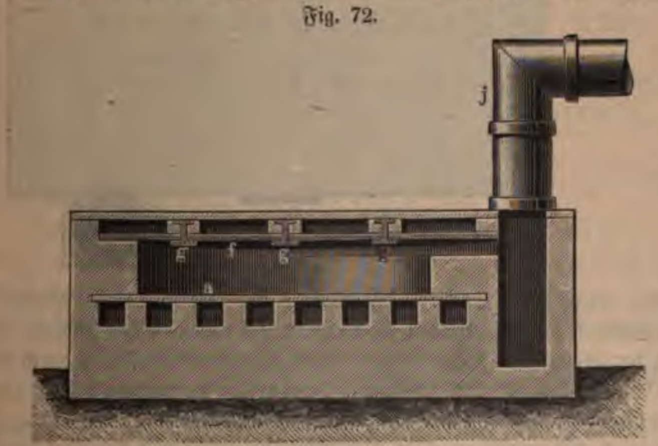
Der einzige mechanische Sulfatofen, der neben demjenigen von *Jones* und von *Mactear* sich längere Zeit in der Praxis bewährt hat, ist die Erfindung

Fig. 71.



von *Larkin* (Engl. Patent von *Black* und *Larkin*, Nr. 4718 von 1884). Er ist in Fig. 71 bis 73 abgebildet. Wie man sieht, ist er eine Combination

Fig. 72.



einer gewöhnlichen Sulfatschale von dem oben, S. 150, beschriebenen Typus mit einer kreisförmigen Muffel, die im Inneren ein mechanisches Rührwerk besitzt.

Die Ofensohle *a* besteht aus Thon- oder Eisenplatten und ruht auf kleinen Mäuerchen, die die Feuerzüge abgrenzen. Im Mittelpunkte befindet sich ein eisernes Rohr *b*, außen mit einer thönernen Schutzhülle b_2, welches die Ofensohle und den darunter befindlichen Zug durchbricht und zum Schutze der Rührwelle *c* dient. Eine Anzahl kleiner Feuerungen, von denen eine bei *d* sichtbar ist, liegt an einem Ende des Ofens und dient zur Heizung der Muffelsohle; eine andere Reihe von Feuerungen, wie bei *e*, am entgegengesetzten Ende

Fig. 73.



der Muffel, erhitzt deren Decke. Die Decke *f* der sehr niedrigen Muffel besteht aus Eisenplatten, die auf eisernen H-Trägern *gg* ruhen, welche zugleich zur Abgrenzung der oberen Feuerzüge dienen. Das Innere der Muffel ist durch Arbeitsthüren a^2 zugänglich, die zur Entleerung dienen; die Beschickung erfolgt von oben durch das Rohr *h*, das von der Sulfatschale *i* (mit dem Gasrohre *l*) herkommt, die man durch die verlorene Hitze der Muffelfeuerungen bedienen kann. Das Säuregas entweicht an der Seite der Muffel durch das Rohr *j* unvermischt mit Feuergasen. Die Rührvorrichtung besteht aus der Welle *c* mit horizontalen

Armen c_2, an denen die Schaber c_3 sitzen. Die Abdichtung der Welle gegen die äußere Luft geschieht am unteren Theile derselben durch den Sandverschluß c_4; im Uebrigen werden durch das Schutzrohr bb_2 die Säuredämpfe möglichst von ihr abgehalten. Die Welle wird oben durch ein an einem der Träger g befestigtes Consol k, und unten durch eine Pfanne c_5 geführt.

Die Züge der kleinen Feuerungen d und e vereinigen sich natürlich zu einem Hauptcanale; die Feuerung wird nach dem Ueberdrucksysteme (S. 164 ff.) geführt, um etwaige Lecke der Muffel unschädlich zu machen.

Einem Vortrage von Rennoldson über diesen Ofen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 316) entnehme ich noch Folgendes. Die beweglichen Theile sind sehr stark, da wo es erforderlich ist, aber nicht unnöthig schwer, wo dies wegfällt. Die Ersetzung einer einzigen sehr großen Feuerung durch viele kleine, leicht bedienbare und jede mit eigenem Schieber versehen, ist außerordentlich wichtig für die Gleichmäßigkeit der Erhitzung der Muffel. Das Feuer schlägt direct von vorn nach hinten, ohne hin- und hergehen zu müssen; deshalb genügt ein sehr geringer Kaminzug, und es kann somit das „Ueberdruck"-System leicht durchgeführt werden. Die Anwendung der geschlossenen Muffel mit mechanischem Rührwerk vereinigt die Vorzüge aller Systeme: Ausgezeichnete Durcharbeitung ohne Handarbeit, Vermeidung des Entweichens von Gas aus den (geschlossenen) Arbeitsthüren, völlige Condensation des Chlorwasserstoffs ohne Waschthürme zu stärkster Salzsäure. Da die Muffelthüren während der Arbeit immer geschlossen bleiben, und falsche Luft nicht nachströmen kann, so darf im Koksthurme ein viel stärkerer Zug als sonst gegeben werden, was selbst für die Sulfatschale i sehr angenehm ist. Rennoldson (Director der Fabrik von Black) giebt als Ergebnisse dreimonatlicher Arbeit mit dem Black-Larkin-Ofen, von denen dort drei Stück arbeiten:

Menge des in einer Woche von sechs Tagen durchschnittlich durchgesetzten Salzes	72 Tonnen,
Verbrauch an Schwefelsäure auf das feuchte Salz .	78 Proc.,
Ausbringen an Sulfat	110 „
Gehalt des Sulfats an SO_3 0,4 Proc., an NaCl .	1,3 Proc.,
Wärme der Gase beim Eintritt in den Koksthurm .	79,5° C.,
Gehalt der Gase beim Austritt aus dem Koksthurm HCl im Cubikfuß (= 0,44 g pro cbm) . . .	0,19 Grain
Gehalt im Schornstein = 0,07 Grain HCl im Cubikfuß . . . . =	0,16 g pro cbm,
Stärke der Salzsäure 1,145 specif. Gewicht . =	18,3° B. bei 15,5°.
Chlorkalk erhalten, 1 Tonne aus 2,3 Tonnen Salz.	
Arbeitslohn pro Tonne Sulfat früher 2 sh., jetzt. .	1 sh. 9 d.,
Dampf (Kohlen und Arbeit) pro Tonne	— „ $1^3/_4$ „
Kohlen für Pfanne und Muffel, $7^1/_2$ Ctr. . . .	1 „ 3 „

Reparaturen in 14 Monaten, so zu sagen, Null, nur die Schaber mußten ersetzt werden. (In der Discussion wurde von Stuart, einem ganz hervorragenden Fachmanne, hervorgehoben, daß dieser Ofen demjenigen von Jones und Mactear in Bezug auf Chlorbarstellung weit überlegen und dem Deacon-Ofen

ebenbürtig sei; doch werde der kleine Gewinn an Arbeitslohn gegenüber dem letzteren, etwa 10 d. pro Tonne Sulfat, jedenfalls durch die Reparaturen aufgewogen, und es bleibe als Vortheil wesentlich noch die Vermeidung der Säuredämpfe aus dem Ofen, sowie große Dauerhaftigkeit.) Nach dem amtlichen Berichte für 1890 wurden z. B. in diesem Jahre zwei solcher Oefen neu errichtet, so daß man auf ihren dauernden Erfolg schließen darf. Hierbei ist aber nicht zu übersehen, daß der Black-Larkin-Ofen die Zersetzungsschale mit Handarbeit für das erste Stadium der Arbeit beibehält, also der Forderung gerade ausweicht, die zuerst auf die Erfindung von mechanischen Sulfatöfen geführt hat, und nur die relativ viel weniger wichtige Aufgabe eines mechanischen Betriebes im zweiten Stadium löst.

Betriebsresultate.

Das Ausbringen an Sulfat aus dem verarbeiteten Salze wird sich in erster Linie nach dessen Gehalt an NaCl, in zweiter nach der Sorgfalt der Arbeiter richten. In England rechnet man von Siedesalz mit ca. 6 bis 8 Proc. Feuchtigkeit auf mindestens 110 Proc. Ausbringen an Sulfat; manche rechnen 112 Proc.; doch haben der Verfasser und andere ihm bekannte Fachmänner bei genauer Controle diesen Betrag nie auf die Länge erreicht, obwohl das unter besonders günstigen Umständen vorkommen mag; bei trockenerem Salze wird man natürlich entsprechend mehr erhalten. Die theoretische Ausbeute wäre von 100 Thln. reinem NaCl 121,45 Thle. Na_2SO_4, oder von Salz mit 7 Proc. Feuchtigkeit (die übrigen Verunreinigungen bleiben ja darin) 112,9 Thle. Sulfat, ohne die freie Säure zu rechnen. Der Fabrikationsverlust durch Einsaugen in den Ofen, Verstreuen etc. kann nur wenige Procente betragen. Die Angaben der belgischen Commission, wonach man in einigen Fabriken nur 109, 108 und 102 Thle. Sulfat aus 100 Kochsalz erhalten haben soll, deuten also namentlich für den letzten Fall entweder auf eine irrige Ermittelung, oder außerordentlich liederliche Fabrikation.

Chandelon berichtet (Bull. Soc. d'Enc. 1871, p. 323) das Resultat von genauen Versuchen an drei Oefen der Fabrik zu Risle, wonach man aus 2700 kg Salz mit 2432 NaCl erhielt 3113 Sulfat = 115 Proc.; es ist aber nicht angegeben, wie viel von den 268 kg des rohen Salzes, welche außer dem NaCl vorhanden waren, auf Feuchtigkeit, und wie viel auf andere Verunreinigungen kommen. Von einer rheinischen Fabrik wurde mir das regelmäßige Ausbringen an Sulfat = 119 Proc. des Kochsalzes angegeben, was selbst bei trockenem Salze ungemein hoch erscheint; man ist meist mit 116 bis 117 Proc. ganz zufrieden. In Außig rechnet man auf 100 Thle. des constant 99 Proc. haltenden Salzes von Neu-Staßfurt auf ein Ausbringen von 120 Thln. Sulfat.

Wie schon im Bd. I, S. 695, bemerkt, ist es neuerdings in England gebräuchlich geworden, das Ausbringen von Sulfat direct auf den verbrauchten Pyrit zu beziehen, wodurch man sich von der sehr selten ganz zuverlässigen Schätzung der producirten und für das Sulfat verwendeten Schwefelsäure unabhängig macht. Zugleich wird auch dadurch der Unterschied zwischen Flamm- und Muffelöfen in Bezug auf Säureverbrauch sehr deutlich. In den besten Fabriken

am Tyne, welche alle mit Flammöfen arbeiten, erhält man aus 100 Thln. 48 proc. Pyrit nur 175 bis 178 Thle. 97 proc. Sulfat; 185 kann als Maximalzahl gelten. Man darf als ehrliches Durchschnittsresultat in den besten Fabriken auf 100 Thle. in die Oefen beschickten (nicht wirklich verbrannten) Schwefel etwa 380 Thle. Sulfat rechnen, oder, bei Annahme von 4 Proc. Rückhalt an Schwefel in den Abbränden (= 3 Proc. des Schwefels des Pyrits), auf 100 Thle. wirklich verbrannten Schwefel 405 Thle. Sulfat. In Lancashire, bei Anwendung von Muffelöfen, behauptet man, aus 100 Thln. Pyrit 195 bis 200 Thle. Sulfat zu bekommen. In den meisten, wenn nicht allen Fällen beruht diese Annahme sicher auf Selbsttäuschung oder darauf, daß sehr schlechtes Sulfat gemacht wird; sie würde 406 bis 417 Thln. Sulfat auf den beschickten oder 433 bis 444 Thln. auf den wirklich verbrannten Schwefel entsprechen; wenigstens habe ich von einer Fabrik, welche zu den bestgeleiteten in ganz England gezählt wird, erfahren, daß man dort nur 430 Thle. Sulfat, aber allerdings 97 procentiges, auf 100 Thle. wirklich verbrannten Schwefels erhält. Dies ist allerdings 6 Proc. mehr als das oben angeführte Ausbringen bei Sulfat-Flammöfen. Dagegen berechnete ich aus dem mir mit aller Zuverlässigkeit angegebenen Ausbringen einer berühmten französischen Fabrik nur 405 Sulfat auf 100 verbrannten Schwefel, und zwar ebenfalls bei Muffelöfen, also nicht mehr als in den guten englischen Fabriken bei Flammöfen erhalten wird; es lag hier mithin wohl jedenfalls mehr Verlust bei der Schwefelsäurefabrikation vor.

Ueber den Verlust an Schwefelsäure bei der Sulfatfabrikation hat Wright (Chem. News 16, 17) einige Zahlen gegeben, die keinen hohen Grad von Zuverlässigkeit besitzen und jedenfalls durch die Arbeit von Großmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 135) durchaus überholt worden sind. Großmann zählt folgende Verlustquellen auf: Verflüchtigung von Schwefelsäure aus dem Calcinirofen und Verdichtung mit der Salzsäure; mechanisches Fortreißen von Sulfat mit der Salzsäure; sogenannte „freie Schwefelsäure“ im Sulfat. Entweichen von SO_2 aus dem Calcinirofen; Bildung von Sulfaten mit anderen, als Verunreinigung im Kochsalz enthaltenen Basen. Er fand durchschnittlich, daß von 100 Thln. der angewendeten Schwefelsäure bei Muffelofenarbeit verloren gingen:

Als „freie Säure“ im Sulfat	0,7 Thle.,
„ Schwefelsäure und Sulfate in der Salzsäure .	1,6 „
„ schweflige Säure	0,3 „
„ anderweitige Sulfate: bei englischem Siedesalz .	00 „
insgesammt . .	2,6 Thle.

Für Flammofenarbeit rechnet man auf 5 Proc. Verlust. Hurter bestätigte obige Zahlen aus seiner Erfahrung; Muspratt hält sie für zu niedrig.

Zur Verrichtung der Arbeit am Sulfatofen braucht man in England an der Pfanne je einen Mann für die Schicht, welcher zugleich das Anfahren des Salzes und der Kohlen, sowie das Einlaufenlassen der Säure zu besorgen hat. Für den Calcinirofen sind meist je zwei Mann beschäftigt, welche dafür auch das Wegkarren des Sulfats nach dem Magazin zu besorgen haben. Wenn das

Salzquantum unter 400 kg pro Stunde beträgt, kann man bei Flammöfen auch mit einem Manne am Calcinirofen auskommen. Drei Mann machen also bei Muffelöfen in 12 Stunden etwa 5 Ladungen à 750 kg Salz = 4150 kg Sulfat und bei Flammöfen in derselben Zeit meist 12 Ladungen von 4 bis 500, selbst 525 kg Salz = 5300 bis 6600 resp. 6930 kg Sulfat. Sie werden in England stets ausschließlich nach der gelieferten Menge Sulfat bezahlt. Bei mechanischen Oefen ist natürlich die Arbeit viel billiger (S. 187).

Der Kohlenverbrauch wurde mir in einer guten englischen Fabrik, bei Steinkohlenfeuer unter der Pfanne und Koksfeuer im Flammofen, auf 15,1 kg Kohlen und 23,0 kg Koks, beide von guter Qualität, auf 100 kg Sulfat im Durchschnitte einer längeren Zeit angegeben. Ich selbst habe erheblich weniger gebraucht, nämlich 12 kg Kohlen und 14,3 kg Koks, vermuthlich gerade darum, weil die Production nicht so sehr forcirt wurde. Von solchen Fabriken, welche mit Muffelofen, aber mit besonderem Feuer unter der Pfanne arbeiten, liegen mir keine Zahlenangaben vor. Von Fabriken, welche mit Muffelofen arbeiten und die Pfanne durch dessen Abhitze heizen, lauten die mir gemachten Angaben sehr widersprechend; aus einer deutschen Fabrik 34 kg, aus einer nordfranzösischen 28 bis 32 kg, aus anderen französischen Fabriken aber 46 kg Steinkohlen auf 100 kg Sulfat. Nach dem belgischen Berichte von 1855 (S. 63) brauchte man zu Moustier im Durchschnitt 120 kg Steinkohlen zur Zersetzung von 300 kg Salz, also 37 kg auf 100 kg Sulfat, zu Risle 133 kg Kohlen auf 351 kg Salz, also 35 kg auf 100 kg Sulfat. Weitere Angaben über Brennmaterialverbrauch finden sich S. 184, 186, 193 bei der Besprechung der mit mechanischen Oefen erzielten Ergebnisse.

Gestehungskosten des Sulfats.

Chandelon (Monit. Scient. 1864, p. 49) giebt die folgenden Aufstellungen über die Fabrikationskosten von Sulfat in zwei englischen Fabriken (zu Widnes in Lancashire) und zwei großen belgischen Fabriken, sämmtlich berechnet für die Production von 1000 kg Sulfat.

A. Englische Fabrik.

531 1/2 kg	Pyrit mit 46 Proc. Schwefel	à 43,10 Frcs. die Tonne		22,91 Frcs.
30 1/3 „	Natronsalpeter	à 344,82 „ „		10,47 „
875 1/2 „	Salz	à 8,93 „ „		7,82 „
575 „	Steinkohlen	à 5,00 „ „		2,87 „
Arbeitslohn	. . . .			7,00 „
				52,07 Frcs.
Reparaturen	. . . .		4,93 Frcs.	
Generalkosten	. . . .		6,16 „	11,09 „
				63,16 Frcs.

B. Englische Fabrik.

582 kg Pyrit mit 46 Proc. Schwefel	à 43,10 Frcs. die Tonne	25,08 Frcs.	
$33^1/_2$ „ Natronsalpeter	à 344,82 „ „	10,47 „[1]	
$875^1/_2$ „ Salz	à 8,93 „ „	7,82 „	
200 „ Koks	à 13,95 „ „	2,71 „	
225 „ Steinkohlen	à 4,93 „ „	1,60 „	
Arbeitslohn		8,00 „	
		55,68 Frcs.	
Reparaturen	4,93 Frcs.		
Generalkosten	6,57 „	11,50 „	
		67,18 Frcs.	

C. Belgische Fabrik.

$894^1/_2$ kg Pyritschliech	à 27,80 Frcs. die Tonne	24,87 Frcs.
Thon zum Klüttenformen		0,80 „
$33^1/_2$ kg Natronsalpeter	à 412,50 Frcs. die Tonne	13,81 „
$44^1/_2$ „ Schwefelsäure	à 65,00 „ „	2,89 „
846 „ Salz	à 32,50 „ „	27,50 „
1318 „ Steinkohlen	à 9,65 „ „	12,72 „
Arbeitslohn		15,25 „
Beleuchtung		0,37 „
		98,21 Frcs.
Reparaturen	6,02 Frcs.	
Generalkosten	5,92 „	11,94 „
		110,15 Frcs.
Abzuziehen Werth des vom Natronsalpeter gelieferten Sulfats		3,89 „
		106,26 Frcs.

D. Belgische Fabrik.

912 kg Pyrit mit 36 Proc. Schwefel	à 35,00 Frcs. die Tonne	31,92 Frcs.
29 „ Natronsalpeter	à 345,58 „ „	10,02 „
900 „ Salz	à 35,00 „ „	31,50 „
1253 „ Steinkohlen	à 8,70 „ „	10,02 „
Arbeitslohn		12,90 „
Beleuchtung		0,35 „
		96,71 Frcs.

(Hierzu kommen noch Reparaturen und Generalkosten.)

Chandelon macht dazu folgende Bemerkungen. Aus obigen Angaben gehe hervor, daß die englischen Fabriken weniger Pyrit, Kohlen und Arbeitslohn brauchen als die belgischen. Für 1000 kg Sulfat verwenden die englischen Fabriken nur 256 kg Schwefel, die belgischen 328 kg Schwefel; theils weil sie

[1]) Dies ist ein Rechenfehler für 11,55 Frcs.

den Pyrit besser ausbrennen, theils weil sie weniger Schwefelsäure zur Zersetzung des Sulfats anwenden. (Siehe jedoch weiter unten über den Irrthum, welcher hier begangen sein muß.) Ihr geringerer Verbrauch von Brennmaterial und der geringere Betrag an Arbeitslöhnen, obwohl doch im Einzelnen der Mann viel höher in England als in Belgien bezahlt wird, kommen eben von der Massenproduction her; in Belgien zersetzt ein Ofen täglich 1500 bis 1800 kg Salz, in Lancashire 11000 bis 12000 (letzteres ist sehr übertrieben!). In Belgien heizt man die Schale durch die Abhitze des Calcinirofens, in England aber haben beide ihre besondere Feuerung, wodurch sie viel schneller arbeiten können.

Diese Bemerkungen wären noch durch folgende Betrachtungen zu ergänzen. Aus Chandelon's Zahlen, wenn sie zuverlässig wären, würde hervorgehen, daß die vermeintliche Ersparniß an Kohlen dadurch, daß man die Schale mit der Abhitze des Ofens heizt, unter Umständen mehr als illusorisch ist; indem man dadurch gezwungen ist, viel langsamer zu arbeiten, als bei getrennten Heizungen, verbraucht man schließlich, wenigstens in den angezogenen Fällen, das Doppelte an Kohlen: ganz abgesehen von der ähnlichen Mehrausgabe für Arbeitslohn, berechnet auf gleiche Production, und von dem Mehrerforderniß an Anlagecapital. E. Kopp dagegen sagt im Gegensatz dazu (Monit. Scient. 1866, p. 611), daß man in Frankreich besser thue, langsam zu operiren, ähnlich wie in Belgien, weil Arbeitslohn billiger und Kohlen theurer seien als in England. In Frankreich werden allerdings keinenfalls mehr Kohlen als in England verbraucht, aber wohl nicht wegen, sondern trotz der langsameren Arbeit; nur bei höchst intensiver Arbeit braucht man in England entschieden mehr Feuerung. Man kann nicht sagen, daß in England das Product schlechter sei, und was die Condensation der Salzsäure betrifft, die doch entschieden den schwierigsten Punkt bei intensivem Betriebe ausmacht, so hat die Erfahrung gezeigt, daß auch bei letzterem eine so gut wie vollständige Condensation zu erreichen ist, wenn die gehörigen Einrichtungen dazu vorhanden sind.

Ferner ist über die Chandelon'schen Zahlen Folgendes zu bemerken. Auf den Schwefel kommt in den beiden englischen Fabriken je $12^1/_2$ Proc. Salpeter, also dreimal so viel als heutzutage nöthig, wo man die salpetrigen Gase wieder gewinnt, was damals nicht der Fall war. Die zweite belgische Fabrik (bei der ersten ist der Schwefelgehalt des Pyrits nicht angegeben) braucht nur 9 Proc. vom Schwefel an Salpeter, aber allem Anschein nach hauptsächlich deshalb, weil erstens der Schwefel sehr ungenügend ausgebrannt wurde (nach Chandelon nur bis auf 6 bis 12 Proc.), zweitens weil eben an Salpeter zu sehr gespart wurde, woher dann ein schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure und der große Mehrverbrauch an Schwefel für die gleiche Menge Sulfat stammt. Also auch hier schlecht verstandene Sparsamkeit! Es ist gewiß lehrreich, solche Calculationen zu analysiren; doch muß man dies immer cum grano salis und an der Hand praktischer Erfahrungen thun; denn nach solchen möchte ich sicher behaupten, daß die englischen Calculationen, wenigstens was den Pyritverbrauch einerseits und das Ausbringen an Sulfat (114 Proc.) andererseits betrifft, jedenfalls zu schön gefärbt sind. Es ist so gut wie unmöglich, mit 244 Thln. Schwefel im verbrauchten Pyrit 1000 Thle. Sulfat zu machen (das ja schon 225 Schwefel

enthält), und selbst 266 haben sicher damals nicht ausgereicht, da man heute, bei sehr verbesserten Einrichtungen und höherem Ausbringen in der Schwefelsäurefabrikation, nach allen meinen eigenen Erfahrungen und anderweitigen Erkundigungen selten unter, meist sogar über obige Menge Schwefel im geladenen (natürlich nicht ganz vollständig verbrannten) Pyrit verbraucht.

E. Kopp giebt a. a. O. eine Calculation (für 1866) von Sulfat in England, die man nicht direct mit der obigen vergleichen kann, weil darin nicht unmittelbar von Pyrit, sondern von der Schwefelsäure ausgegangen ist. Sie bezieht sich auf eine gußeiserne Schale und einen Flammofen.

Für 100 kg Sulfat soll man brauchen:

88 kg Salz	à 10 Frcs. die Tonne		0,88 Frcs.
88 „ Schwefelsäure von 60° B.	à 60 „ „		5,28 „
20 „ Koks	à 14 „ „		0,28 „
30 „ Steinkohlen	à 7 „ „		0,21 „
Arbeitslohn			0,40 „
			7,05 Frcs.
Generalkosten	0,35 Frcs.		
Reparaturen	0,40 „		0,75 Frcs.
			7,80 Frcs.

Hierbei ist ebenfalls ein zu hohes Ausbringen angenommen; die Kosten der Schwefelsäure sind aber ganz unverhältnißmäßig hoch angesetzt, als ob man sie nicht selbst fabriciren, sondern in Ballons ankaufen müßte; daher kommt auch der für England sehr hohe Preis des Sulfats.

Aus dem Resultate eines normalen Jahres (1875) in meiner eigenen Fabrik kann ich folgende Zahlen für mit Flammöfen dargestelltes Sulfat geben. Für 1000 kg Sulfat wurden verbraucht:

913 kg Salz mit 5 Proc. Feuchtigkeit	à 14 Mk. die Tonne	12,78 Mk.
959 „ Schwefelsäure von 60° B. (Selbstkosten	à 28 „ „)	26,85 „
160 „ Steinkohlen	à 5 „ „	0,80 „
195 „ Koks	à 14 „ „	2,73 „
Arbeitslohn		4,25 „
Reparaturen excl. gebrochener Pfannen		1,25 „
Durchschnittlicher Pfannenbruch		0,40 „
		49,06 Mk.

Um die Calculation mit derjenigen von Chandelon besser vergleichbar zu machen, will ich die erforderlichen Quantitäten ꝛc. direct vom Pyrit an angeben:

591 Pyrit mit 48 Proc. Schwefel,	
11,3 Natronsalpeter,	
913 Salz,	
370 Kohlen und 195 Koks,	
Lohn	7,27 Mk.,
Reparaturen (incl. Erneuerung der Kammern)	2,60 „

Bei allen diesen Berechnungen ist übrigens der Werth der daneben erzeugten Salzsäure ganz außer Acht gelassen.

Einzelne Fabriken am Tyne wollen mit 540 kg Pyrit auf 1000 kg 97 proc. Sulfat auskommen, andere in Lancashire sogar mit 513 kg Pyrit (vergl. Näheres oben S. 195), da aber in der That die Angaben über Ausbringen meist ungemein unzuverlässig sind, und jeder Betriebsleiter seine Resultate im schmeichelhaftesten Lichte hinstellt, so kann man solchen Angaben nicht absolut trauen, und ich habe vorgezogen, eigene, nicht so günstige Resultate obiger Calculation zu Grunde zu legen. Theoretisch sollten für 1000 kg 97 proc. Sulfat nur 218 kg Schwefel oder 455 kg 48 proc. Pyrit gebraucht werden; der Verlust von etwa 20 Proc. des Schwefels kommt zum Theil auf den Schwefelgehalt der Pyritabbrände, zum sehr geringen Theil auf Gasverlust in dem Bleikammerprocesse, zum größeren Theile auf die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure bei der Zersetzung des Kochsalzes.

Es möge schließlich die theoretische Berechnung der Wärmevorgänge bei der Darstellung von Sulfat nach F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Ch. 1880, S. 550) gegeben werden. Die erste Reaction, die Darstellung von Bisulfat, zeigt folgende Wärmetönung (in großen W.-E.):

$$\begin{array}{lllll} NaCl & + H_2SO_4 & = & NaHSO_4 & + HCl \\ -97{,}7 & -192{,}9 & + & 267{,}8 & + 22{,}0 \end{array}$$

also ein Minus von —1,8, das so klein ist, um beinahe in die Grenzen der Versuchsfehler zu fallen. Bei der Bildung von normalem Sulfat ist die Wärmetönung entschieden negativ:

$$\begin{array}{lllll} 2\,NaCl & + H_2SO_4 & = & Na_2SO_4 & + 2\,HCl \\ -195{,}4 & -192{,}9 & + & 328{,}5 & + 44{,}0 \end{array}$$

also —15,8 W.-E. In der That muß man ja auch das Gemenge erhitzen, um die Reaction zu Ende zu führen.

Zur Verrechnung des gesammten Wärmebedarfs im Sulfatofen wird angenommen, daß die zur Umwandlung von 117 kg NaCl in 142 Na_2SO_4 erforderlichen 98 kg H_2SO_4 noch 30 kg Wasser enthalten, ferner daß der Chlorwasserstoff im Mittel auf 400°, der Wasserdampf auf 500° und das Sulfat auf 600° erhitzt wird (letzteres ist jedenfalls etwas zu wenig). Die specifische Wärme des Sulfats wird = 0,232, diejenige des HCl = 0,19, die zur Umwandlung von 1 kg Wasser von 17° in Dampf und 500° erforderliche Wärme = 812 W.-E. gesetzt. Die Berechnung des ganzen theoretischen Wärmebedarfs stellt sich dann:

Erhitzung des Sulfats 142 × 0,232 × 600	= 19 766	W.-E.
„ „ Chlorwasserstoffs 73 × 0,19 × 400 . .	= 5 548	„
„ „ Wasserdampfes 812 × 30	= 24 360	„
Chemische Arbeit wie oben	= 15 800	„
Mechanische Arbeit bei der Gasentwickelung (angeschlagen, vergl. u.)	= 526	„
	66 000	W.-E.

Selbstverständlich, wie Fischer auch ausführt, kann man derartige theoretische Rechnungen nur als Anhalt für solche Berechnungen benutzen, die auf Grund von Analysen (und directer Temperaturerscheinungen) angestellt werden. Immerhin wollen wir die Fischer'sche Rechnung hier als der Wahrheit genügend nahe annehmen, da ja im vorliegende Falle mit verhältnißmäßig sehr reinen Anfangs- und Endproducten gearbeitet wird. Der theoretische Wärmebedarf für 142 kg Sulfat wäre demnach 66000 W.-E., oder für 1000 kg Sulfat 457750 W.-E. Nehmen wir nun die durch Verbrennung von 1 kg Kohle oder Koks erzeugte Wärme = 7000 W.-E. an, so sollten wir zur Erzeugung von 1 Tonne Sulfat 65,4 kg Brennstoff brauchen. In Wirklichkeit werden aber mindestens 250, oft nahe an 400 kg Kohlen und Koks verbraucht (S. 194), also mindestens das Vierfache der Theorie. Dreiviertel des Brennstoffes gehen also im besten Falle durch Ausstrahlung von den Wänden der Apparate und an den Kamingasen verloren.

Wir wollen an diesem Orte auch den, freilich meist im Verhältnisse zu den anderen Factoren nur unbedeutenden Betrag der Wärme betrachten, der der äußeren Arbeit entspricht, welche bei Gasentwickelungen zur Ueberwindung des Druckes der atmosphärischen Luft geleistet werden muß. Da der Luftdruck bei 760 mm Barometerstand auf 1 qm : 10336 kg beträgt und das mechanische Wärmeäquivalent = 425 mkg ist, so erfordert die Ausdehnung eines Gases um 1 cbm : $\frac{10336}{425} = 24{,}3$ W.-E. Da nun das Volum eines Kilogramm-Molekels aller Gase (d. h. ihres Molekulargewichtes, mit 1 kg als Einheit) = 22,3 cbm, so werden bei 0° zur Entwickelung von 22,3 cbm oder von einem Kilogramm-Molekel irgend eines Gases $22{,}3 \times 24{,}3 = 542$ W.-E. verbraucht, bei t^0 aber $542\,(1 + 0{,}00367\,t)$ W.-E., bei 20° also z. B. 582 W.-E. Angewendet auf Chlorwasserstoff macht dies für $2\,HCl : 2 \times 582 = 1164$ W.-E., die aber zum Theil durch den Kaminzug ersetzt werden, weshalb oben nur 526 W.-E. dafür in Rechnung gesetzt worden sind.

Beschaffenheit des technischen Sulfats.

Das Sulfat des Handels stellt eine mehr oder weniger feinkörnige Masse vor, welche oft größere Klumpen von geschmolzener Substanz enthält; die letzteren erregen aber immer Verdacht wegen eines hohen Gehaltes an Chlornatrium und bestehen häufig in ihrem Inneren ganz daraus. Je feinkörniger mithin ein Sulfat ist, desto besser ist es im Allgemeinen. Seine Farbe ist in der Hitze, sowie es aus den Calciniröfen gezogen wird, hellcitronengelb, bei großem Gehalte an freier Säure selbst braungelb, bei viel Eisen braunroth. In der Kälte ist es dagegen nur gelblich oder grünlichweiß, oft ganz rein weiß. Eine schmutzig graue Farbe und körnig gesinterte Beschaffenheit zeigt unvollständige Umwandlung des Kochsalzes.

Die folgenden Analysen von Handelssulfat [1]) zeigen dessen Zusammensetzung:

[1]) Vgl. über Ausführung der Analyse S. 80.

	I			II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
	Chandelon			Brown	Theilkuhl	Muspratt	De Koninck	Tate	Simmonds	Plunkett	Davis		
	Englisches aus Eisen	Belgisches aus Eisen	Belgisches aus Blei	Englisches	und Linden	aus deren Fabrik in Liverpool		Englisches	Englisches	Sulfat aus Hargreaves' Apparat	aus einem Muffelofen	aus einem Flammofen	nach Hargreaves' Verfahren
Na_2SO_4 . .	93,15	94,10	95,29	96,22	93,1	96,515	93,36	95,25	96,50	99,24	94,393	96,137	97,824
$CaSO_4$ . .	1,21	0,84	0,86	0,97	—	0,923	1,16	1,25	1,00	—	1,139	1,148	1,046
$MgSO_4$ . .	—	0,35	0,77	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Al_2(SO_4)_3$.	0,15	0,16	0,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$FeSO_4$ . .	0,75	0,97	0,14	0,23	0,4 (Fe_2O_3)	0,191 (Fe_2O_3)	0,42 (Fe_2O_3 + Al_2O_3)	0,50 (SiO_2 u. Fe_2O_3)	0,30 (Fe_2O_3)	—	0,682	0,558	0,322
$PbSO_4$ . .	—	—	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaCl$ . . .	1,66	0,14	0,37	1,09	0,6	1,345	2,04	1,75	0,75	0,08	2,632	0,234	0,744
SO_3	1,44	2,52	1,30	0,88	—	0,616	1,36	1,00	1,00 (+HCl)	} 0,20	0,955	1,820	0,022
H_2O	1,28	0,48	0,29	—	4,5	0,187	1,45	0,25	0,20		0,087	—	—
Unlösliches (Sand) .	0,26	0,42	0,51	0,31	0,3	0,180	0,21	—	0,25	0,48 (+ Fe_2O_3)	0,112	0,073	0,042

I aus Moniteur Scient. 1864, p. 51.
II und III aus Knapp's chem. Technol. II, S. 395.
IV aus Muspratt's Chemistry II, p. 913.
V aus Stohmann-Kerl, 3. Aufl. V, S. 300.
VI aus Chem. News 29, p. 144.
VII aus Chem. News 29, p. 184.
VIII aus Polyt. Journ. 218, 425. Sehr verdächtig (s. das.).
IX bis XI aus Chem. News 32, p. 174.

Folgende Analysen von Theilkuhl (aus Knapp II, S. 396) zeigen die freie Säure als saures Sulfat aufgeführt:

	von Nienburg	?	von Lüneburg	von Oker
Na_2SO_4 . . .	96,2	93,3	90,5	65,9
$NaHSO_4$ . . .	0,5	2,4	8,0	31,8
NaCl	1,5	2,9	0,03	—
$Fe_2(SO_4)_3$ . . .	0,5	0,5	0,3	1,6
Sand	0,5	0,3	0,1	0,2
Wasser	0,8	0,8	1,1	0,4

(Dasjenige von Oker stammt augenscheinlich von der Salpeterzersetzung.)

In der Praxis bestimmt man meist nur das unzersetzte Kochsalz und die „freie Säure", die man gewöhnlich als SO_3 ausdrückt, die aber natürlich nur als Bisulfat vorhanden ist (vergl. S. 80); bei dem für die Glasfabrikation verkauften Sulfat allerdings auch noch das Eisen, worüber man Cap. 9 vergleiche. Die Ansprüche in ersterer Beziehung haben sich gegen früher sehr gehoben; während man früher mit 1 Proc. NaCl und 2 Proc. SO_3 zufrieden war, wird jetzt in den gut geleiteten Fabriken stets unter 0,5 Proc. NaCl und 1 Proc. SO_3 verlangt und bei gutartigem Salze wird ein Durchschnitt von 0,3 NaCl und 0,8 SO_3 erreicht (vergl. S. 171, 179, 186).

Fünftes Capitel.

Die Darstellung von Sulfat nach Hargreaves und Robinson.

Schon im dritten Capitel (S. 111) ist die Darstellung von Sulfat ohne Dazwischenkunft von Schwefelsäure, durch directe Einwirkung von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf auf Kochsalz, besprochen worden. Gossage im Jahre 1850, Robb im Jahre 1853, Armbruster und Laist 1855, Rémond 1856, Brooman 1857, Mesbach 1858, Thibierge 1863, haben hierhergehörige Vorschläge patentirt; ja auch das Verfahren von Longmaid (1842), das freilich seinerseits nur eine Auffrischung einer viel älteren Methode ist (S. 111), macht Anwendung von der hier in Frage kommenden Reaction, freilich in einer Weise, die sehr verschieden ist von der, wie es jetzt geschieht. Namentlich ist die, wie es scheint, in dem Brooman'schen Patente von 1857 zuerst ausgesprochene räumliche Trennung der Entwickelung der schwefligen Säure aus Pyrit von ihrer Einwirkung auf das Kochsalz von entscheidender Wichtigkeit gewesen. Aus diesem Grunde ist auch ein Patent von Königs und Henderson (22. Juni 1871), welches zu einer Mischung von Eisenoxyd und Salz zurückkehrt und übrigens gar nichts wesentlich Neues gebracht hat, ohne praktischen Erfolg geblieben.

Keiner der früheren Vorschläge hat jedoch zu irgend welchem Erfolge geführt; auch das eben erwähnte Brooman'sche Patent von 1857 ist nie praktisch aus-

geführt worden; und da die Möglichkeit einer wirklichen Ausbeutung jener Reaction in der That ganz und gar von verschiedenen Nebenumständen, und namentlich auch von der Construction des Apparates abhing, so wird man den beiden Männern, welche gemeinschaftlich das Verfahren zu einem erfolgreichen gemacht haben, das Verdienst von Erfindern nicht absprechen können, um so weniger, als sie nach jahrelangem unablässigen Arbeiten und nach großen Geldopfern zum Ziele gelangten. Allein die Kosten der vielen Patente jener Beiden, Hargreaves und Robinson, repräsentiren ein kleines Vermögen; die meisten ihrer Patente stellen freilich nur Tastversuche dar und sind ganz werthlos. Der eigentliche intellectuelle Erfinder ist James Hargreaves, ein vom Arbeiter herangebildeter Chemiker; Robinson, der Mitbesitzer einer großen Maschinenbauanstalt und Gießerei, hat seine bezüglichen Fachkenntnisse für Construction von Apparaten und das Capital hergegeben.

Hargreaves und Robinson erheben selbstverständlich gar nicht den Anspruch, die Erfinder des Verfahrens gewesen zu sein, wonach man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kochsalz bei Gegenwart von Luft und Wasserdampf Sulfat erzeugt, sondern beanspruchen nur, dasselbe praktisch ausführbar gemacht zu haben. Das erste ihrer Patente, datirt vom 6. Januar 1870, giebt aber nur eine ungefähre Idee des Verfahrens, während zwei folgende Patente vom 8. Nov. 1870 schon die wesentlichen Züge des jetzt gebräuchlichen Apparates tragen, jedoch mit dem großen Unterschiede, daß das Gas damals in den Cylindern noch von unten nach oben geführt wurde. In ihrem vierten Patente vom 4. Juli 1871 führen sie folgende wichtige Verbesserungen ein: 1. sie lassen die Gase nicht, wie man es früher immer gethan hatte, durch das Kochsalz von unten nach oben strömen, sondern saugen sie umgekehrt von oben nach unten, wodurch eine gleichförmigere Wirkung erzielt wird; 2. statt gemauerter Kammern bedienen sie sich gußeiserner Gefäße; 3. sie combiniren eine ganze Reihe solcher Gefäße mit einander und bringen gußeiserne Canäle für die Gase in der Weise an, daß man die Gase in systematischer Weise auf allmälig weniger verändertes Kochsalz wirken lassen kann; daß also frische Gasmischung stets mit schon fast fertigem Sulfat, und die fast ausgenutzte Gasmischung mit frischem Kochsalz in Berührung kommt, nach dem Principe des Gegenstroms, ganz wie bei der methodischen Auslaugung der rohen Soda.

Es läßt sich nicht leugnen, daß sämmtliche hier angeführten Verbesserungen in der That von entscheidendem Gewichte gewesen sind. Die Ursache davon, daß der Proceß, wie auch andere pneumatische Processe, z. B. das Deacon'sche Chlorverfahren, viel vollkommener arbeitet, wenn die Gase sich von oben nach unten bewegen, ist in einer ausführlichen Arbeit von Hurter (Polyt. Journ. **223**, 200) besprochen worden. Er führt zunächst die Erklärung von Hargreaves selbst an, daß nämlich in einem Apparate von großem Querschnitt die Temperatur an einzelnen Stellen oft höher, als an anderen ist; die wärmeren werden dadurch den kälteren gegenüber zum Kamin; wenn nun der Gasstrom nach oben geht, so wird die Geschwindigkeit der Gase an den heißen Stellen noch vergrößert, die chemische Action dadurch beschleunigt, die Temperaturerhöhung dadurch noch größer, und so führt eine anfänglich unbedeutende Unregelmäßigkeit in der Temperaturvertheilung schließlich zu bedeutenden Verschiedenheiten. Dagegen bei

abwärts geführtem Gasstrome geht an den heißen Stellen gerade weniger Gas durch als an den kälteren, weil die Geschwindigkeit abwärts um eine der Temperaturverschiedenheit entsprechende Größe verringert wird; anstatt daß die chemische Activität vergrößert wird, wird sie daher beruhigt, und der Apparat erhält die Tendenz, vorhandene Temperaturdifferenzen auszugleichen. Hurter hat nun die Lücken dieser Erklärung, welche sich höchstens auf Temperaturen unter 300° beziehen kann, an der Hand von mathematischen Entwickelungen ausgefüllt. Wenn die Temperaturen über 300° liegen (wie es im Hargreaves'schen Apparate der Fall ist), so wird nach ihm überall, also auch beim Aufwärtsleiten der Gase, an den heißeren Stellen weniger Gas durchgehen als an den kälteren, und man kann also bei jener Temperatur auch beim Aufwärtsleiten der Gase dieselbe Sicherheit erlangen, wie beim Abwärtsleiten, aber nur, wenn die Geschwindigkeit der Gase gleich derjenigen ist, welche durch Temperaturdifferenz allein erzeugt worden wäre; gerade diese Bedingung ist freilich sehr schwer in der Praxis einzuhalten, und speciell beim Hargreaves'schen sowohl als bei dem Deacon'schen Apparate nicht vorhanden; es bestätigt sich also schließlich doch vollkommen, daß es immer sicherer ist, die Gase abwärts zu leiten, statt aufwärts, wenn nämlich bei den betreffenden Reactionen Wärme entbunden wird. Freilich ist damit noch nicht jede Veranlassung zu Störungen gehoben, und die pneumatischen Processe sind deshalb immer Unregelmäßigkeiten ausgesetzt; denn bei großem Querschnitt der Apparate ist eine ganz gleichmäßige Vertheilung der Gase über den ganzen Raum äußerst schwierig, und nur dann selbst annähernd zu erreichen, wenn der Widerstand verhältnißmäßig groß ist. Die Hauptursache des unregelmäßigen Verlaufes pneumatischer Processe bleiben immer die in großen Apparaten kaum zu vermeidenden Temperaturunterschiede, und das Bestreben der Techniker muß daher darauf gerichtet sein, solche Apparate möglichst gleichmäßig zu füllen und ebenso gleichmäßig zu erwärmen. Letzteres erzielt man am besten, wenn man die eben besprochenen Grundsätze auf die Heizung selbst anwendet, also die Feuergase oben in den Apparat einführt und von unten abziehen läßt.

Eine gleichmäßige Erwärmung des ganzen Apparates war eben bei der früheren Einrichtung, bei gemauerten Kammern, vollständig unmöglich, da die Heizung von außen geschehen muß und, um durch Ziegelwände hindurchzudringen, zu stark sein muß, als daß sie gleichförmig genug gehalten werden könnte. Daher ist die Einführung von gußeisernen Gefäßen (andere Metallgefäße sind zu leicht zerstörbar) ein höchst wichtiger Fortschritt. Das Patent von Hunt (8. Sept. 1873), welcher die eisernen Kammern wieder durch gemauerte und möglichst gasdicht gemachte ersetzen will, war daher ein Rückschritt und ist auch ohne allen Erfolg geblieben. Ein neueres Patent desselben (vom 2. Sept. 1874) will die Kammern direct über den Pyritbrennern aufstellen, um möglichst wenig Hitze zu verlieren; aber die Schwierigkeiten der Construction und der Beschickung werden dadurch außerordentlich erhöht, und gerade eine gleichmäßige Erhitzung kaum ermöglicht. Auch dieses Patent ist nirgends ausgeführt worden. Ebensowenig ist dies der Fall mit einer von Hargreaves und Robinson selbst (am 4. Februar 1874) patentirten Construction, wobei ein eisenblechener Mantel zwischen zwei Ziegelschichten angewendet werden sollte.

Von dem entscheidendsten Gewicht ist natürlich die dritte als Neuheit in dem ersten Patent von Hargreaves und Robinson ausgesprochene Einrichtung, nämlich die systematische Ausnutzung der Pyrit-Röstgase, so daß dieselben den Apparat mindestens ebenso frei von schwefliger Säure verlassen, als die aus den Schwefelsäurekammern ausströmenden Gase. Die unten folgende Beschreibung wird dies klarer machen. Abgesehen von mehreren Patenten für Nebensachen, enthält dasjenige vom 16. October 1872 die genaueste Beschreibung und Zeichnung des Hargreaves'schen Apparates, die mit Ausnahme der Vorbereitung des Salzes alle wesentlichen Theile des heutigen Apparates wiedergiebt, aber allerdings in vielen Einzelheiten von den Erfindern immer weiter verbessert worden ist.

Im Folgenden ist außer den Patentbeschreibungen, der sonstigen Literatur und meinen eigenen Beobachtungen in den Fabriken zu Widnes und South-Shields, namentlich auch ein sehr eingehender und werthvoller Aufsatz von John Morrison benutzt[1], der bei der Errichtung der größten Hargreaves-Werke stark betheiligt war. Herrn Morrison verdanke ich ferner die persönliche Mittheilung einer Reihe von Zeichnungen und genauer, im Sommer 1892 aufgezeichneter, also bis auf die neueste Zeit reichender Beobachtungen, die den jetzigen Stand des Verfahrens verdeutlichen.

Allgemeine Principien.

Wenn Schwefeldioxyd bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff (in Form von atmosphärischer Luft) und Feuchtigkeit bei einer gewissen Temperatur mit Kochsalz zusammentrifft, so tritt folgende Reaction ein:

$$2\,NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Es wird also das Chlornatrium in Natriumsulfat umgewandelt und sämmtliche Salzsäure in Freiheit gesetzt. Allerdings beansprucht diese Umwandlung, um vollständig zu sein, eine sehr lange dauernde Einwirkung und einen sehr großen Ueberschuß der gas- und dampfförmigen Reagentien, so daß dem als Gas entweichenden Chlorwasserstoff eine sehr große Menge Schwefeldioxyd u. s. w. beigemengt ist. Indem man jedoch diese Gase erst auf theilweise schon in Sulfat umgewandeltes Salz und später, wenn sie nur noch sehr wenig Schwefeldioxyd enthalten, auf ganz frisches Kochsalz wirken läßt, kann man die Umwandlung auch nach dieser Richtung hin zu einer ganz vollständigen machen, d. h. das Schwefeldioxyd in den Gasen bis auf einen kleinen Rest gegen Chlorwasserstoff umtauschen, während der größere Theil des Sauerstoffs und Wasserdampfes durch die Umwandlungsreaction aufgezehrt wird. Man erhält also an einem Ende des Apparates Sulfat, mit geringen Mengen von „freier Säure", d. h. Bisulfat, und unverändertem Kochsalz; am anderen Ende entweicht ein Gasgemenge von Chlorwasserstoff mit etwas Sauerstoff und Wasserdampf und viel Stickstoff, aus dem wie gewöhnlich durch Koksthürme u. s. w. der Chlorwasserstoff, zu flüssiger

---

[1]) Transactions of the Newcastle-on-Tyne Chemical Society, 24. March 1881, p. 65. Im Buchhandel nicht zu haben.

Salzsäure condensirt, so gut wie vollständig herausgenommen wird. Die Reaction wird in einer Batterie von Cylindern vorgenommen, die in systematischer Weise zusammenarbeiten, und von denen jeder der Reihe nach zum Anfangs-, Mittel- und Endgliede der Arbeit, nach dem Principe des Gegenstromes, wird, wie es die unten folgende Beschreibung deutlich machen wird.

Die hierbei in Wirkung tretenden Stoffe sind also folgende. Das Kochsalz wird, wie wir sehen werden, theils als Siedesalz, theils als Steinsalz angewendet, stets aber in solche Form gebracht, daß es für die Gase durchdringbar bleibt und bis in das Innerste in Sulfat umgewandelt werden kann. Als Quelle des Schwefeldioxyds dient gewöhnliches Kiesofengas; selbstverständlich könnte auch das Verbrennungsröstgas von Rohschwefel oder Blenderöstgas und dergleichen dazu dienen. In allen Fällen enthalten diese Gase, wie im ersten Bande näher gezeigt ist, eine Menge freien Sauerstoffes, der nicht allein das zur Umwandlung von SO_2 in SO_3 erforderliche Molekül O hergiebt, sondern auch noch einen erheblichen Ueberschuß davon läßt, wie er in der That zur Vollendung der Reaction erforderlich ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die passendste Zusammensetzung des Gases im vorliegenden Falle genau dieselbe wie für die Schwefelsäurefabrikation ist, also daß sie im Minimum 6 Proc., besser aber 8 Proc. SO_2 enthalten sollen. Selbstverständlich ist auch hier der in den Röstgasen auftretende Gehalt von SO_3 nur als nützlich zu erachten. Auch die zur Abröstung des Pyrits dienenden Oefen gleichen im Principe durchaus denjenigen der Schwefelsäurefabriken; doch sind sie mit besonderer Rücksicht auf möglichstes Zusammenhalten der Wärme construirt, wie wir sehen werden.

Einem erheblichen Unterschiede gegenüber dem alten Verfahren begegnen wir in der Art, wie der Wasserdampf in die Reaction eingeführt wird. Erstens wird dieser nicht, wie in den Bleikammern, an einer von den Pyritöfen entfernten Stelle, sondern sofort hinter, wenn nicht in den Oefen selbst, in das Röstgas eingeführt. Man hat sogar versucht, ihn unter dem Rost der Kiesöfen einzuführen, ist jedoch hiervon wieder abgegangen, weil die Verbrennung des Kieses nicht gut von Statten ging, und bringt die Dampfstrahlen in dem Röstgas-Rohre, oder noch besser in den Oefen oberhalb der brennenden Kiesschicht an. Als Quelle des Dampfes dient der Abdampf der den Saugapparat für die Gase treibenden Maschine. Der Dampf wird stets in etwas überhitztem Zustande angewendet, wozu man eine sonst verlorene Wärme, allenfalls eine eigene Feuerung, nicht aber die, im Gegentheil möglichst zu conservirende, Hitze der Röstgase selbst anwenden soll. Die Menge des Dampfes ist viel geringer, als bei der Schwefelsäurefabrikation und wird so regulirt, daß das Austrittsgas ungefähr noch 20 Grains H_2O pro Cubikfuß = 46 mg auf den Liter des Austrittsgases enthält. Statt der für 1000 kg Sulfat theoretisch nothwendigen 127 kg Wasser verbraucht man praktisch 200 kg.

Da eine Berechnung der Zusammensetzung der Hargreaves-Gase bisher fehlte, so habe ich eine solche angestellt, auf der Basis, daß die Pyritöfen ein Röstgas von 8 Vol.-Proc. SO_2, 10 Proc. O und 82 Proc. N ausgeben, wobei auf die Bildung von etwas SO_3 allerdings keine Rücksicht genommen ist (ebenso wenig wie bei allen ähnlichen Berechnungen von Röstgasen, Bd. I. S. 274, 282, 287).

Zunächst wird zu berücksichtigen sein, daß pro 1000 kg Sulfat 200 kg Wasser eingeführt werden, und wir berechnen dann aus dem Sulfate die SO_2 und aus dieser nach der zuerst angenommenen Zusammensetzung des Röstgases auch O und N wie folgt:

1000 kg Na_2SO_4 entsprechen im Eintrittsgase:

				Vol.-Proc.
450,7 kg	SO_2 =	157,4 cbm bei 0° u. 760 mm =	205 g pro cbm =	7,13
280,3 „	O =	196,0 „ „ „ „ „ =	127 „ „ „ =	8,87
2017,0 „	N =	1607,2 „ „ „ „ „ =	917 „ „ „ =	72,75
200,0 „	H_2O =	248,6 „ „ „ „ „ =	90 „ „ „ =	11,25
			(hypothetisch)	
2948,0 kg		2209,2 cbm		100,00

Im Austrittsgase wird die SO_2 durch 2 HCl ersetzt (wobei wir die sehr geringe übrig bleibende Menge SO_2 vernachlässigen); auch verschwindet eine äquivalente Menge O und H_2O, und wir haben dann für 1000 kg Na_2SO_4:

				Vol.-Proc.
514,1 kg	HCl =	315,3 cbm bei 0° u. 760 mm =	241 g pro cbm =	14,78
167,6 „	O =	117,2 „ „ „ „ „ =	79 „ „ „ =	5,50
2017,0 „	N =	1607,2 „ „ „ „ „ =	947 „ „ „ =	75,45
73,2 „	H_2O =	91,0 „ „ „ „ „ =	34 „ „ „ =	4,27
			(hypothetisch)	
2771,9 kg		2130,7 cbm		100,00

Bei der Temperatur von ca. 540°, die vor dem ersten Cylinder herrscht, werden die für 0° berechneten Gasmengen etwa das dreifache Volum einnehmen. Das Austrittsgas wird in der Regel nicht so heiß sein. Bei einer Erzeugung von 30 Tonnen in 24 Stunden werden also in dieser Zeit etwa 192 000 cbm, oder pro Secunde etwa 2,2 cbm heiße Gase durch den Apparat strömen.

Wir müssen übrigens die eben berechneten Zusammensetzungen von Ein- und Austrittsgasen nur als für sehr regelmäßig und günstig geführte Arbeit geltend ansehen; im Durchschnitt der wirklichen Arbeit werden die Gase sicher etwas ärmer, und ihr Volum wird entsprechend größer, als hier berechnet, ausfallen.

Morrison (vergl. S. 206) giebt als mittleren Gehalt der Eintrittsgase aus der Praxis:

60 bis 70 Grains	SO_2	pro Cubikfuß =	138	bis	161	g pro cbm,
2 „ 8 „	SO_3	„ „ =	4,6	„	18,4	„ „ „
20 „ 25 „	H_2O	„ „ =	46	„	57,5	„ „ „

Verglichen mit meiner oben gegebenen Berechnung und in Anbetracht, daß die letztere die SO_3 vernachlässigt, ist die Uebereinstimmung genügend und zeigt eben, daß in der Praxis nicht immer die günstigsten Bedingungen eingehalten werden können. Nur die Wassermenge ist in Morrison's Analysen sicher zu gering angenommen, da schon die Theorie etwa so viel fordert, wie er angiebt, und man

demnach nicht weiß, woher der Ueberschuß von Wasser im Austrittsgase kommt, dessen Gehalt Morrison wie folgt angiebt:

60	bis	80	Grains	HCl	pro Cubikfuß	=	138	bis	184	g	pro cbm,
1	„	1½	„	SO_2	„ „	=	2,3	„	3,5	„	„ „
		0,1	„	SO_3	„ „	=			0,23	„	„ „
12	„	16	„	H_2O	„ „	=	27,5	„	37	„	„ „

Hier stimmt der Wassergehalt recht gut mit meiner Berechnung; der Gehalt an HCl bleibt erheblich zurück, was man jedenfalls auf Einsaugen von Luft und Feuergasen durch die Fugen des Apparates schieben muß. Die Menge der schwefligen Säure und Schwefelsäure, verglichen mit derjenigen der Salzsäure, läßt auf einen Verlust von 2 bis 2¼ Proc. des Gesammtschwefels in dieser Form schließen, was man als ein recht gutes Resultat bezeichnen muß.

Ein höchst wichtiger Factor ist die Temperatur. Die Reaction beginnt etwa bei 400°, ist aber dann nicht sehr intensiv; man hält die mit frischem Salz beschickten Cylinder, in denen der letzte Rest der SO_2 absorbirt werden soll, auf dieser Höhe, was theils durch die Hitze der dort ankommenden Gase, theils durch äußere Feuerung geschieht. Am anderen Ende der Reihe, da wo das Sulfat fast fertig ist, muß die Temperatur erheblich höher sein, nämlich so, daß das aus dem SO_3 der Röstgase entstehende Bisulfat möglichst vollständig zersetzt wird, das heißt jedenfalls etwas über 500°, bei Steinsalz mindestens auf 540°. Man kann jedoch auch ohne Schaden erheblich über diesen Punkt hinausgehen, wenn es nur nicht bis zum Schmelzen des Salzes kommt. Hiernach wäre (nach den früheren Annahmen) 772°, als Schmelzpunkt des Chlornatriums, oder sogar 860°, als Schmelzpunkt des Natriumsulfats, die theoretische Grenze; es liegt jedoch auf der Hand, daß man sich sicherheitshalber von dieser Grenze immer ziemlich weit entfernt halten muß[1]).

Die Beobachtung der Temperatur geschieht entweder nur nach dem Augenschein, wobei die neuerdings im Mittelpunkte der Cylinder angebrachte hohle Säule (S. 222) sehr nützlich ist, oder mit Hülfe von Pyrometern. Man hat diese in verschiedenen Fabriken, wo sie früher angewendet wurden, als unzuverlässig und geradezu irreführend, wieder aufgegeben; aber da man neuerdings sehr gute Pyrometer, z. B. diejenigen von Le Châtelier und von Wiborgh, besitzt, so sollte ihrer, gewiß den Betrieb erheblich erleichternden, Einführung nichts mehr im Wege stehen. Am nöthigsten ist diese Beobachtung in dem ersten Cylinder, wo das ganz heiße Röstgas (von etwa 540°) das großentheils fertige Sulfat trifft, wo also eine heftige Reaction mit dem noch übrigen Kochsalz und dadurch ein Schmelzen am ehesten eintritt. Hier ist bisweilen eine Abkühlung im Inneren nothwendig (s. u.).

Die Reaction des Hargreaves-Processes ist eine stark exothermische, d. h. es wird bei ihr sehr viel Wärme in Freiheit gesetzt, so daß der Theorie nach, wenn einmal die Substanzen auf die nöthige Temperatur erhitzt sind, nicht nur eine äußere

---

[1]) Nach den früher angeführten Bestimmungen von V. Meyer und Riddle (S. 3 u. 19) schmilzt NaCl bei 851°, Na_2SO_4 bei 899°.

Zufuhr von Wärme fortan unnöthig ist, sondern sogar die Reactionswärme abgeführt werden muß. Dies modificirt sich jedoch in der Praxis sehr stark durch den trotz aller Vorsichtsmaßregeln stets sehr bedeutenden Wärmeverlust durch Ausstrahlung, weshalb eine äußere Feuerung unumgänglich nöthig ist, um durch Bildung eines Mantels von heißen Gasen die Ausstrahlung so weit als nöthig zu verhindern.

Nach den Beobachtungen und Berechnungen von Berthelot u. A. ist die Wärmetönung bei der gewöhnlichen Sulfatdarstellung, wenn wir in allen Fällen die Körper im festen Zustande, als aus den Elementen gebildet und wieder in den festen (bei HCl in den gasförmigen) Zustand zurückkehrend annehmen:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$
$$194{,}6 + 193{,}0 \qquad 327{,}4 + 44 \text{ W.-E.}$$
$$387{,}6 \qquad 371{,}4$$

Bei dieser Reaction muß also theoretisch 387,6 — 371,4 = 16,2 W.-E. von außen zugeführt werden. (Dies stimmt sehr nahe mit der S. 200 gegebenen Rechnung.) Ein wenig anders stellt sich die Rechnung, wenn wir die Bildungswärme von $2\,(NaCl + H_2O)$ aus $2\,NaOH + 2\,HCl$, und diejenige von $Na_2SO_4 + 2\,H_2O$ aus $2\,NaOH + H_2SO_4$, beide Salze in festem Zustande angenommen, mit einander vergleichen; die erste beträgt 29,84, die zweite 30,46 W.-E., also ist im zweiten Falle ein kleiner Ueberschuß von etwa $^1/_2$ W.-E. Hierauf kommt wenig an; jedenfalls muß die Temperatur erhöht werden, um die Reaction überhaupt durchzuführen, und liegt in der Reaction selbst keine Wärmequelle, vielmehr nach der ersten Betrachtung noch ein Energieverlust, der durch Zufuhr äußerer Wärme compensirt werden muß. Hierzu kommt der Verlust der Wärme, welche das aus dem Ofen ausgezogene heiße Sulfat und die aus ihm entweichenden heißen Gase und Dämpfe mitnehmen, sowie die von dem Apparate in die Luft und den Boden ausgestrahlte Wärme, die sämmtlich von außen, durch einen Verbrennungsproceß von Kohlen und dergleichen, ersetzt werden muß, da eben die Reaction selbst keine, vielleicht sogar eine negative Wärmequelle ist. Die große Bildungswärme der Schwefelsäure ($S + O_3 + H_2O = 124$ W.-E.) geht eben bei deren Fabrikation vollständig durch Ausstrahlung verloren.

Ganz anders steht es bei dem Hargreaves-Verfahren, wo die Kies-Röstgase mit ihrer Eigenwärme in den Proceß eintreten und die Bildungswärme des Sulfats hinzukommt. Die hier entwickelten Wärmemengen sind folgende:

1. $$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$
$$2 \times 23{,}8 \qquad 191 + 4 \times 71{,}6 \text{ W.-E.}$$
$$47{,}6 \qquad 477{,}4 \text{ W.-E.}$$

Also für $4\,SO_2$ 429,8, oder für SO_2 = ... 107,4 W.-E.

2. $$2\,NaCl + H_2O + O_2 + SO_2 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$
$$2 \times 97{,}3 + 68 \quad + 71{,}6 \qquad 327{,}4 + 44 \quad ''$$
$$335{,}2 \qquad 371{,}4 \quad ''$$

Also nochmals . . . . 36,2 "

Positive Wärmetönung im Ganzen . . . . 143,6 W.-E.

Da das entstehende Natriumsulfat eine specifische Molekularwärme von 36,1 hat, so würde seine Temperatur theoretisch auf $\frac{143\,600}{36,1}$ oder beinahe auf 4000° steigen, abzüglich zunächst der in den Austrittsgasen und dem entleerten Sulfat fortgehenden Wärme und eines kleinen in obiger Rechnung vernachlässigten Betrages (wir kennen nur die Bildungswärme von $FeS = 23,8$ und haben diese für FeS_2 eingesetzt, das nach Berthelot etwa um 5 W.-E. mehr beanspruchen wird), und vor allem natürlich auch der von dem Apparate ausgestrahlten Wärme.

Die durch die Producte entfernte Wärme läßt sich berechnen. Für die Austrittsgase legen wir die oben S. 208 berechnete Zusammensetzung zu Grunde. Auf 1000 g Na_2SO_4 gehen fort:

	Specif. Wärme	Product in kleinen W.-E.
514 g HCl	0,1845	100,5
167 „ O	0,2175	36,3
2017 „ N	0,2317	467,3
73 „ H_2O	0,4805	35,0
		639,1

Bei einer Temperatur dieser Gase von 540° würden $639,1 \times 540 = 345\,114$ kleine Calorien für 1000 g Na_2SO_4 oder 49 004 kleine = 49,0 große Wärme-Einheiten für das Grammmolekel (142 g) Na_2SO_4 fortgehen.

Die Temperatur des ausgezogenen Natriumsulfats können wir als im Mittel = 650° annehmen; die specifische Wärme desselben wird von Berthelot $= \frac{36,1}{142} = 0,254$ gesetzt; mithin finden wir für 142 g: $\frac{142 \times 650 \times 0,254}{1000} =$ 23,44 große Wärme-Einheiten, die für die Temperaturerhöhung des Natriumsulfats erforderlich sind.

Addiren wir nun $5 + 49 + 23,4$, so kommen wir auf 77,4 W.-E., wodurch sich die oben herausgerechnete positive Wärmetönung auf 66,2 W.-E. reducirt. Dividiren wir diese Zahl $\times$ 1000 wieder mit 36,1, als der specifischen Molekularwärme des Sulfats, so kommen wir auf eine Temperaturerhöhung von 1834°, die uns ein Maß für den Ausstrahlungsverlust giebt, den das System erleiden darf, ohne daß man Wärme von außen künstlich zuzuführen braucht. Es ist uns nun verständlich, daß eine solche äußere Zufuhr allerdings im Anfange des Processes unbedingt nöthig ist, um überhaupt auf die Reactionstemperatur zu kommen, daß aber späterhin bei recht vollkommenen Wärmeschutzeinrichtungen nicht nur jede weitere Erwärmung von außen unterbrochen werden kann, sondern sogar künstliche Abkühlung der Masse nothwendig werden kann, um ihr Schmelzen zu verhüten.

Beschreibung des Verfahrens. Ausgangsmaterial.

Es ist keineswegs gleichgültig, welcher Herkunft das im Hargreaves-Verfahren verwendete Salz ist, nicht nur in chemischer, sondern auch in mecha-

nischer Beziehung. In mechanischer Beziehung ist das in den Salzpfannen beim Siedepunkt erhaltene, feinkörnige Salz, wie es z. B. bei Pohl's Verfahren (vergl. meine Beschreibung im Polyt. Journ. **219**, 245) erhalten wird, das beste, während das gewöhnliche grobkörnige Sogg-Salz viel lockerere Kuchen giebt und das Steinsalz beim Mahlen zuerst sehr unregelmäßig herauskommt, aber doch ganz fein gemahlen werden kann. Da feinkörnigeres Salz festere Kuchen giebt, die in den Cylindern wenig Grus und Staub geben, so geht die Umwandlung in den Cylindern viel regelmäßiger und schneller als bei grobkörnigem Salz vor sich. Letzteres könnte überraschen, da das grobkörnige Salz ja weit poröser ist und sich in der Sulfatpfanne ungleich leichter und schneller als das feinkörnige in Schwefelsäure auflöst (vergl. S. 127 u. 172). Man muß aber bedenken, daß heute eine fast vollständige Umwandlung in Na_2SO_4 verlangt wird, und dieser widerstehen die von dem Kuchen der porösen Salze abbröckelnden und sich an einigen Orten ansammelnden Staubtheilchen so lange, daß dadurch die Beendigung des Umwandlungsprocesses sehr lange hinausgeschoben wird. Könnte man Sulfat von 90 Proc. Na_2SO_4 brauchen, so wäre jedenfalls das Verhältniß ein umgekehrtes; so aber geht es thatsächlich bei Steinsalz, wenn dieses fein gemahlen ist, viel schneller als bei Siedesalz. Bei dem ersteren kommen bisweilen noch chemische Gründe hinzu. Das (im englischen Steinsalze meist vorhandene) Eisenoxyd wirkt augenscheinlich als Sauerstoffüberträger; nach einem neueren Patente (vergl. weiter unten) soll ja geradezu Eisenoxyd noch künstlich hinzugefügt werden, wo es auf einen größeren Eisengehalt des Sulfats nicht ankommt. Wenn behauptet wird, daß auch das Calciumsulfat, der Thon u. s. w., im Steinsalz auf die Umwandlung befördernd einwirken, so muß man hierzu freilich ein großes Fragezeichen setzen.

Jedenfalls hat es sich in England als das günstigste Verhältniß herausgestellt, dem dort sonst allgemein verwendeten Siedesalz („common salt") eine gewisse Menge fein gemahlenes Steinsalz zuzusetzen, am besten im Verhältniß von 70 oder 75 des ersteren zu 25 oder 30 des letzteren, wobei man auf ein Maximum von 0,5 Proc. $NaCl$ im Sulfat kommen kann. Für die Glasfabriken freilich wäre dieses Sulfat zu eisenhaltig (vergl. oben), und man muß sich deshalb für dieses, allerdings theurer bezahlte Sulfat, auf die Verwendung von Siedesalz beschränken, wobei die Cylinder erheblich weniger fassen und doch um ein Drittel mehr Zeit zur Umwandlung brauchen (s. u.).

Morrison warnt entschieden davor, in einer Batterie, die wesentlich mit dem oben erwähnten Gemenge von Siedesalz und Steinsalz arbeitet, gelegentlich einen oder zwei Cylinder mit Siedesalz allein zu beschicken, oder umgekehrt. Da die Umwandlungszeit für beide Qualitäten eine sehr verschiedene ist, so wird es vorkommen, daß zwei oder mehr Cylinder auf einmal fertig werden, und während diese ausgeräumt und gefüllt werden (was pro Cylinder etwa drei Tage dauert), werden die übrigen so viel mehr beansprucht, daß ihr Inhalt leicht zum Schmelzen kommt, woraus sich sehr ernstliche Störungen des Betriebes ergeben.

In der Praxis verwendet man das billigste erhältliche Siedesalz, wie Abfall von dem Zurichten der Salzblöcke (Ziegel), Schmutzsalz u. s. w.

Vorbereitung des Kochsalzes. Eine der Hauptschwierigkeiten des Hargreaves'schen Verfahrens war von Anfang an diejenige, dem Kochsalze einen

hinreichenden Grad von Porosität zu geben, um es für die Gase vollkommen durchdringlich zu machen, und um zugleich die großen Kammern in solcher Art zu füllen, daß die Gase möglichst gleichmäßig hindurchstreichen müssen. Das Salz kann von vornherein nicht als Pulver angewendet werden, weil das Gas dann gar nicht hindurchdringen könnte, namentlich nachdem sich eine Kruste von Sulfat gebildet hat; man muß es also in Form von Klumpen bringen. Diese Klumpen müssen hinreichend consistent sein, um den Druck der darauf liegenden Masse zu ertragen, und doch wieder so porös, daß das Gas in ihren innersten Kern eindringen und sie ganz in Sulfat umwandeln kann. Die Lösung dieser Aufgabe gelang erst nach längerer Zeit, und die Verbreitung des Hargreaves'schen Verfahrens ist namentlich auch hierdurch sehr verlangsamt worden. Hargreaves selbst schlug vor, und in der Praxis geschah dies auch früher allgemein, das Salz anzufeuchten und auf eisernen Platten, welche am besten durch Abhitze geheizt werden, sehr langsam austrocknen zu lassen, wobei sich Klumpen bilden, welche durch eine Brechmaschine mit cannelirten Walzen passend zerkleinert werden. Da das auf diese Weise getrocknete Salz mit ungemein großer Festigkeit an den eisernen Platten oder auch an jedem anderen dazu versuchten Materiale festhängt, so mußte man sich dadurch helfen, daß man zunächst auf die Platten eine 50 bis 75 mm dicke Schicht von feinem, trockenem Salze brachte und ebnete, und darauf eine Schicht von 100 bis 125 mm Dicke angefeuchtetes Salz ausbreitete, welches mit der Schaufel durch Furchen in Kuchen von ungefähr 200 bis 300 mm im Quadrat getheilt wurde, um das Entweichen des Dampfes zu befördern und das Salz leichter entfernen zu können. Das Salz muß in den Umsetzungscylindern unbedingt ganz trocken angewendet werden; sonst verläuft der Proceß ganz unregelmäßig, weil etwa vorhandene Feuchtigkeit stellenweise verdampft, sich an kälteren Stellen der Cylinder condensirt, das Salz auflöst und dichte, für das Gas undurchdringliche Klumpen bildet.

Beim Trocknen nach diesem Verfahren erhielt man harte, flache Kuchen und suchte diese möglichst in Stücke von etwa 38 mm Durchmesser zu zerbrechen. Dabei gab es aber viel Abfall von Grus und Staub, welcher dem Anfeuchtungs- und Trockenprocesse wieder unterworfen werden mußte, was viel Arbeitslohn, bezw. selbst Brennmaterial kostete, und die erhaltenen Stücke waren doch lange nicht so gleichmäßig, wie es für eine ganz regelmäßige Füllung der Cylinder erwünscht ist. Ueberhaupt kostete das Trocknen sehr viel Raum und Arbeitslohn und selbst Brennmaterial, da man mit Abhitze dafür nicht auskam. Es wurden daher mehrfach Vorschläge gemacht, um diesen Uebelstand zu vermeiden. So patentirte z. B. Hunt (10. Juni 1874) die Anwendung des Kochsalzes in Form von regelmäßigen Blöcken, welche in kurzen Entfernungen mit Löchern durchbohrt sind; die Löcher sollten ein besseres Eindringen der Gase in das Innere der Klumpen, und zugleich besseren Zug bewirken, und dadurch die Hälfte der Zersetzungszeit ersparen. Ein ähnliches Patent ist das von Brock vom 23. April 1875, das jedoch bald wieder aufgegeben wurde. Auch Milburn und Jackson patentirten am 26. Mai 1875 einen ungemein complicirten Formungsapparat für das Salz. Statt das Salz überhaupt in Blöcke zu formen, wollte Mac Dougall (Patent vom 4. Sept. 1874) es in losem Zustande anwenden, aber während des

Durchganges der Gase fortwährend in Bewegung erhalten, wozu sich der von ihm für Röstung von Pyrit erfundene Apparat (s. Bd. I, S. 239) anwenden ließe.

Dem richtigen Wege näherte sich das Verfahren von J. C. Stevenson (Patent vom 8. Mai 1875), wonach das angefeuchtete Salz direct mit einer Maschine in Stücke von etwa der Größe und Gestalt eines Hühnereies geformt und dann in einem Trockenofen getrocknet wurde, welcher direct von den Schiffszwieback-Bäckereien entlehnt war. Er bestand nämlich aus einer langen Röhre, durch welche eine endlose Plattenkette langsam durchgeht; die geformten feuchten Stücke werden an einem Ende aufgegeben und kommen am anderen Ende trocken heraus; die Feuergase können direct durch die Röhre streichen und ihre Hitze an die Mischung abgeben. Dabei sollten Handarbeit und Brennmaterial erspart, die Bildung von Grus und Staub vermieden, und alle Stücke von ganz gleicher Größe und Gestalt erhalten werden. Es zeigte sich jedoch, daß die so geformten Stücke in Folge des starken zur Formung nothwendigen Druckes zu wenig porös waren; außen bildete sich eine harte Kruste von Sulfat, welche einen vollständig unveränderten Kern von Kochsalz umschloß und die Einwirkung der Gase auf denselben ungemein verlangsamte. Es war zwar möglich, die Umwandlung in Sulfat vollständig zu erreichen, aber nur in unverhältnißmäßig langer, praktisch undurchführbarer Zeit (nämlich etwa 50 Tage), während die gewöhnliche Umwandlungszeit 14 bis 20 Tage beträgt. Eine andere Maschine, um das Salz in Kugeln zu formen, beschreibt Hawksby (Engl. Pat. 3789, 1880). Die Kugel-Form mußte überhaupt als nicht tauglich endgültig aufgegeben werden, obwohl sie für die gleichmäßige Füllung der Cylinder rationeller als die der flachen Kuchen (s. u.) erscheint.

Schließlich wurde der Trocknungsproceß von Hargreaves und Robinson auf anderem Wege, mit Anwendung der von Stevenson zuerst vorgeschlagenen continuirlichen Arbeitsweise und directen Feuerung, in erfolgreicher Weise durchgeführt. Das feuchte Salz wird aus einem Fülltrichter continuirlich auf eine in Form einer endlosen Kette verbundene Reihe von Eisenplatten gestürzt, die durch einen Ofen von 1,5 m Breite und 12 bis 40 m Länge hindurchgehen; die Heizung erfolgt durch das Innere des Ofens bestreichende Feuergase. Ehe die Plattenkette in den Rohrofen eintritt, wird das Salz darauf mit Schaufeln oder auf mechanischem Wege durch eine Walze ꝛc. festgedrückt und in einen flachen Kuchen verwandelt. Ein großer Vortheil ist hierbei, daß die Trocknung von oben nach unten stattfindet; es bildet sich sofort eine harte Kruste, und das früher so lästige Anbacken des Salzes an die Platten findet lange nicht in dem Grade wie bei Unterfeuerung statt. An dem anderen Ende des Ofens, wo die Plattenkette mit dem jetzt getrockneten Salze heraustritt, wird der Kuchen mit der Hand in Stücke zerbrochen, oder ebenfalls durch mechanische Vorrichtungen zertheilt. Besser wird das Salz (nach einem Patent von Hargreaves vom 28. Februar 1877) durch den Abdampf der Maschine angefeuchtet und während seines Ueberganges von dem Beschickungstrichter zu der Plattenkette durch eine Anzahl von mechanischen Schlägern in Nachahmung der mit Handschaufeln betriebenen Arbeitsart festgeschlagen, indem die Schläger durch Heblinge an einer rotirenden Welle abwechselnd aufgehoben und heruntergelassen werden.

In vollkommenster Weise wurde der Trocknungsproceß u. a. bei Sullivan u. Co. zu Widnes durchgeführt, wobei die genannten Patente von Stevenson und von Hargreaves die Grundlage gaben. Hier ist ein Ofen von 1,5 m Breite und 41 m Länge vorhanden, der von der Fabriksohle aus ansteigt, so daß das obere Ende sich über dem Niveau der Cylinderdeckel befindet. Das Salz wird am unteren Ende durch ein Paternosterwerk in einen Fülltrichter geschafft und in diesem durch den Abdampf der kleinen Maschine angefeuchtet, die den ganzen Trockenapparat treibt; vorher passirt es noch Walzen, um größere Klumpen zu zerquetschen. Neuerdings hat man übrigens das Anfeuchten durch Dampf ganz fortgelassen, da das Salz ohnehin fast immer feucht genug ist und eventuell durch ein wenig Wasseraufspritzen noch feuchter gemacht werden kann. Es fällt dann auf eine endlose Kette von Eisenplatten, von der Breite des Ofens (1,5 m); jedes einzelne Glied hat 30 cm Länge; die Kette geht durch die ganze Länge des Ofens durch und kehrt von oben wieder nach dem unteren Ende zurück. Hier wird das Salz zunächst durch die oben beschriebene Maschine festgeschlagen und in eine Schicht von 25 bis 30 mm Dicke verwandelt. Unmittelbar nachher aber wird diese Schicht, während sie sich auf der Plattenkette fortbewegt, durch continuirlich rotirende Kreismesser der Länge nach aufgeschlitzt und durch periodisch niedergehende Querschneidemesser, ganz analog den bei der Papierfabrikation üblichen Apparaten, nur natürlich in viel einfacherer Ausführung, in kleine quadratische Kuchen von etwa 6 cm Seite zertheilt. Diese gehen nun auf der Plattenkette in das Innere des Ofens ein und werden langsam durch denselben hindurch geführt, um an seinem oberen Ende auszutreten; zu diesem Zwecke wird die Plattenkette an dem oberen Ende durch ein Zahnrad in continuirliche Bewegung gesetzt. Sobald die Salzkuchen aus dem oberen Ende heraustreten, fallen sie, indem die betreffende Platte sich nach unten wendet, herunter, wobei man mit einer dahinter geschobenen Schaufel nachhilft. Bei der rückkehrenden Bewegung nehmen die Platten, welche in Zapfen hängen, von selbst eine senkrechte Stellung ein, was den Feuergasen den Durchtritt gestattet. Durch passende Mittel sucht man einer zu starken Adhäsion der Kuchen an den Platten entgegenzuwirken; hierzu benutzte Hargreaves früher fortwährend aufgestreutes trockenes Salz; aber man nahm später Theer und andere Mittel der Art. Die Kuchen, von 6 × 6 × 3 cm, fallen auf einen Rost, so daß die sehr unbedeutende Menge von Grus, welche sich bildet, durchfallen kann; dann können sie direct in die etwas tiefer liegenden Cylinderdeckel chargirt werden. Zur Heizung des Ofens dienen die Rauchgase der Cylinderfeuerung, welche vorher auch noch den Dampf überhitzt haben (s. u.); um aber sicher zu gehen, ist noch ein kleiner Feuerherd angebaut, auf welchem jedoch wöchentlich, bei einer Production von 130 Tonnen Sulfat, höchstens zwei Tonnen Kohlen verbraucht werden. Auf diese Weise werden die Salzkuchen so consistent, daß sie in den Cylindern ihre Form behalten, und dabei doch so porös, daß sie sich durch und durch in Sulfat verwandeln, und da ihre Form eine ganz regelmäßige ist, so wird auch der Zug in den Cylindern ein ganz gleichmäßiger.

Umstehende Zeichnungen, Fig. 74 bis 76 (nach dem deutschen Patente vom 11. Sept. 1877, Nr. 1956), werden diese Beschreibung noch mehr verdeut-

lichen; doch wird man hier den oben beschriebenen Zerschneideapparat vermissen. Fig. 74 ist eine Seitenansicht, Fig. 75 ein Grundriß, Fig. 76 eine schema-

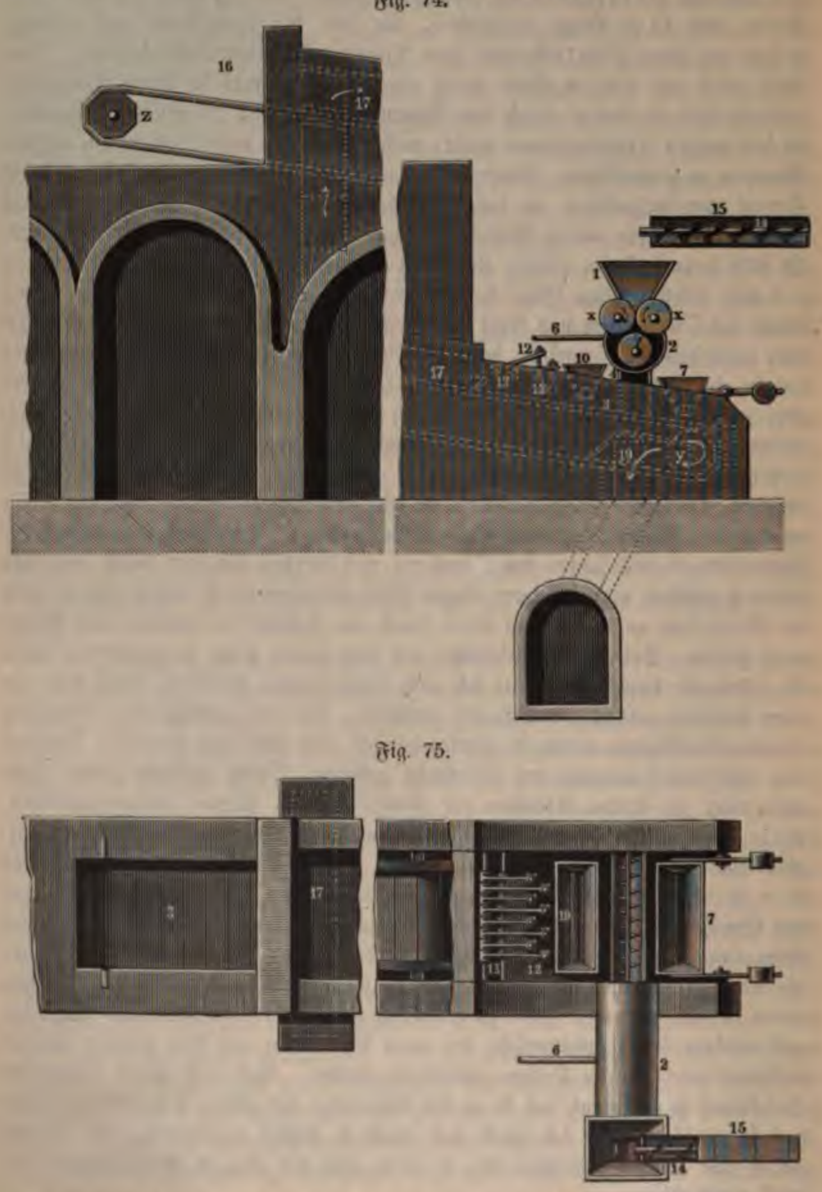


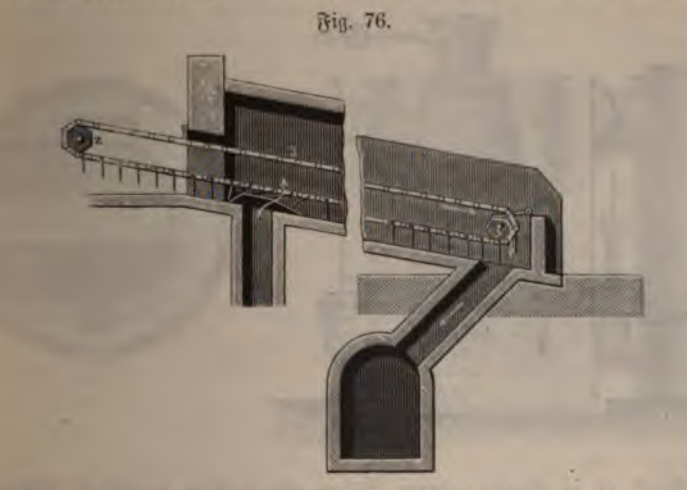
Fig. 74.

Fig. 75.

tische Ansicht des Trockenofens mit dem endlosen Transporteur (der Plattenkette), welche die Stromrichtung der Feuergase angiebt. Das Salz wird durch den

Canal 15 vermittelst der Schnecke 14 aus dem Magazin in den Trichter 1 transportirt, und aus diesem durch die Walzen $x x$ in den Canal 2 geschafft; eine zweite Schnecke bringt es dann zu dem verticalen Schlot 4, durch welchen es auf den Transporteur 3 fällt. In den Canal 2 mündet das Dampfrohr 6 zur Anfeuchtung des Salzes. Der Transporteur 3 bewegt das Salz schief aufwärts durch den Ofen 17 nach der Kammer 16. Er besteht aus zwei endlosen Ketten, die um die Trommeln y und z gespannt sind und in Zapfen oder Charnieren die Platten tragen, welche beim Aufsteigen eine glatte Fläche bilden, beim Absteigen aber, wenn die Ketten um die Trommel z gegangen sind, senkrecht herunterhängen. Die Trichter 7 und 10 ragen in den Ofen hinein; vermittelst kleiner, durch den Transporteur selbst umgedrehter, geriffelter Speisewalzen wird trockenes Salz aus 7 auf die Platten aufgegeben, ehe das feuchte darauf kommt, um dessen Ankleben zu verhindern (s. oben), und nachdem das letztere aufgegeben ist, wird noch einmal trockenes Salz aus 10 aufgestreut, um das Ankleben der Schläger 12

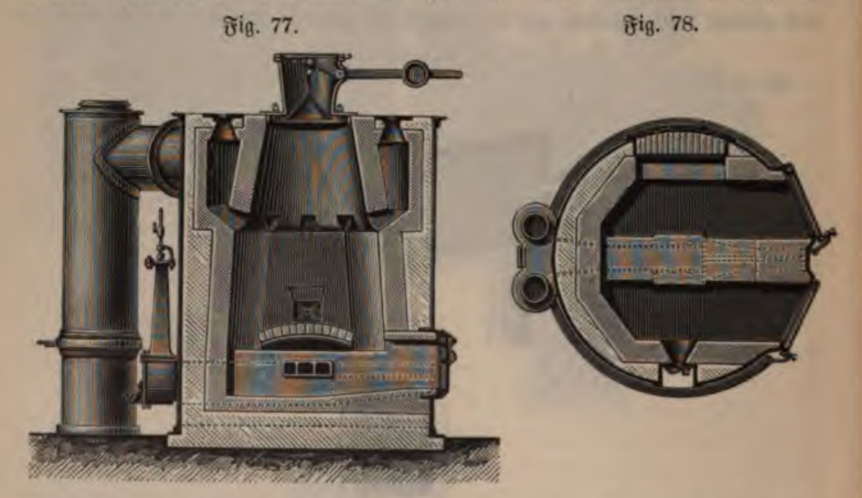
Fig. 76.



zu verhindern. Diese bestehen aus horizontalen Hebeln, die an einem Ende drehbar an einer Achse stecken, während an dem anderen Ende bewegliche verticale Theile sitzen, die an ihrem unteren Ende schräge, der Steigung des Transporteurs entsprechend gestellte Platten tragen. Die an der Welle 13 sitzenden Hebedaumen bewirken ein abwechselndes Heben und Fallenlassen der Schläger auf der Salzschicht; die verticalen Theile der Schläger sind mit den horizontalen beweglich verbunden, so daß die letzteren von der zusammengeschlagenen Salzschicht ein kurzes Stück mitgenommen werden, bis die Schläger sie vermittelst des Hebedaumens abheben; auf diese Weise wird ein Aufrühren des die Decke bildenden trockenen Materiales vermieden. Der Transporteur tritt nun in den Ofen 17 ein, an dessen oberem Ende die heißen Gase eingeführt werden, durch die vertical hängenden Platten in das Innere des Transporteurs streichen, den Platten entlang gehen und bei 19 in einen Abzugscanal gelangen. Passende Klappen verschließen die Ein- und Austrittsöffnungen des Transporteurs in den Ofen.

Man hat später den Trockenofen horizontal, und zwar in solcher Höhe angelegt, daß das trockene Salz gleich in die auf den Cylinderdecken laufenden Beschickungskarren gestürzt werden kann; dies kommt weitaus billiger, als der frühere geneigte Ofen zu stehen. Am besten legt man neben dem Salzmagazin eine Rinne mit archimedischer Transportschraube an, in die das Salz eingeschaufelt und durch die es erforderlichenfalls zu einer Kollermühle behufs Mahlen und Mischung der verschiedenen Arten von Salz (S. 211) geschafft wird; ein Becherwerk hebt es in den Befeuchtungskasten, aus dem es unmittelbar auf das auf dem Ofen hervorragende Ende der Plattenkette fällt, wo es zunächst durch die Schläger in einen Kuchen von etwa 38 mm Dicke verwandelt und dann durch die Kreismesser und Querschneidemesser in Quadrate von etwa 53 mm Seite zerschnitten wird. Der Durchgang durch den horizontalen Trockenofen dauert 50 bis 60 Minuten, und das Salz kommt am anderen Ende trocken heraus.

Fig. 77. Fig. 78.



Hier stürzt es in Karren, deren Boden aus grobem Drahtnetz besteht; der Staub und Grus fällt in einen darunter befindlichen Kasten und kommt wieder zum Formen zurück. Im Durchschnitt beträgt dieser Abfall nur 5 Proc., gegenüber 25 Proc. bei dem früheren Verfahren des Trocknens von unten und Zerbrechens mit Riffelwalzen. Aus den Karren stürzt man die Salzkuchen in die Beschickungsöffnungen der Cylinder, am besten so lange, als das Salz noch warm ist.

Die Heizung des Trockenofens ist sehr verbessert worden, seitdem sie durch Gasfeuerung geschieht, wozu der Wilson'sche Generator, Fig. 77 und 78, angewendet wird, der mit gepreßter Luft betrieben wird. Ein solcher Generator, der einen 37 m langen Trockenofen (hinreichend für 50 Tonnen Salz pro 24 Stunden) betreibt, wird alle dreiviertel Stunden beschickt, einmal in 12 Stunden abgeschlackt, und verbraucht in 24 Stunden 2500 kg (sehr ordinäre) Steinkohle. Das Heizgas tritt aus dem oberen Theile des Generators in einem 37 cm weiten, ummantelten Eisenrohre in den Trockenofen an seinem Beschickungs-

ende ein, der jetzt mit einem Doppelgewölbe bedeckt ist, entzündet sich hier, streicht zwischen den beiden Gewölben der ganzen Länge des Ofens entlang, kehrt in dessen Inneren, also direct über der Salzfüllung, zurück und entweicht durch ein das Gewölbe durchbrechendes, 60 cm weites Rohr ins Feuer. Zwar wird durch diese Einrichtung gegenüber der directen Feuerung kein Brennmaterial erspart, aber die sonst oft vorkommende locale Ueberhitzung vermieden. Die Temperatur am hinteren Ende ist etwa 480°.

Die Erzeugung der schwefligen Säure.

Im Princip geschieht diese ganz wie in der Schwefelsäurefabrikation, und es muß hier auf die betreffenden Capitel 4 und 5 im ersten Bande dieses Werkes verwiesen werden. Doch werden für den Hargreaves-Proceß die Kiesöfen so angelegt, daß möglichst wenig von der darin erzeugten Wärme (S. 210) verloren geht. Zu diesem Zwecke werden die Oefen stets in zwei mit dem Rücken an einander stoßenden Reihen und mit dicken Außenwänden (0,60 m) gebaut. Am besten ist es, hierzu gewöhnliche Mauerziegel mit einem nur einen halben Ziegel (0,125 m) starken Futter von feuerfestem Mauerwerk anzuwenden; die ersteren sind nicht nur billiger, sondern leiten auch die Wärme schlechter als die feuerfesten Steine. Vermuthlich würden Falding's hohle Vorderwände hier gute Dienste leisten (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 134). Man vermeidet so viel als möglich, Eisentheile der Wirkung des heißen Kieses auszusetzen und dadurch viel Wärme zu verlieren; die Thüren sind daher mit Thon gefüttert u. s. w. Das Ofengewölbe ist hinten etwas niedriger als vorn; in der beim Zusammenstoßen der beiden Gewölbe entstehenden Senkung ist der Gascanal angebracht. Dieser, sowie die Gewölbe selbst sind mit einer mindestens 0,6 m tiefen Schicht von Asche bedeckt, die durch eine Ueberhöhung der Vordermauern zusammengehalten wird. Die sonst gewöhnliche Bekleidung der Vorderseite des Ofens erstreckt sich nur auf den untersten Theil bis ein wenig über den Aschenfall. Fig. 79 (a. f. S.) zeigt einen Querschnitt eines der von Hargreaves angewendeten Kiesöfen, aus dem das Gesagte deutlicher ersichtlich ist.

Die Oefen werden meist in der auf dem Continent gebräuchlichen Art gebaut, wobei kein besonderer Gascanal über denselben liegt, was ein doppeltes Gewölbe erfordert, sondern ein einziges Gewölbe die Oefen überspannt, das Gas oben also ganz frei communicirt, indem die Scheidewände nicht über die Kiesschicht hinausreichen.

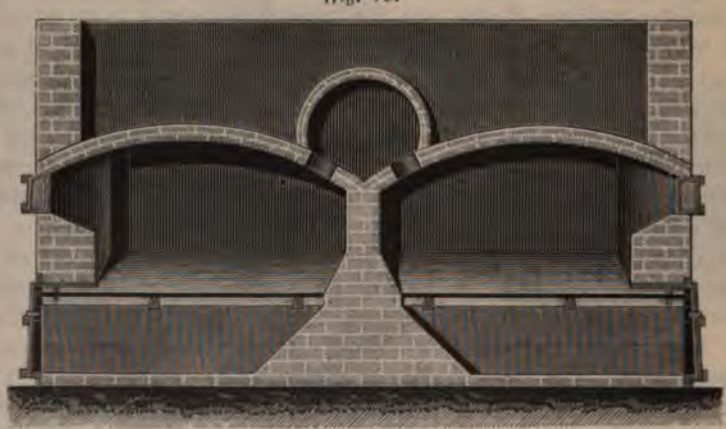
Abweichend von den gewöhnlichen Kiesöfen ist es, daß der Wasserdampf in der für den Betrieb erforderlichen Menge, wie er beim Kammerproceß in die Kammern geleitet wird, im vorliegenden Falle in das heiße Röstgas eingeleitet wird, entweder gleich in den Gasraum über dem brennenden Kies, z. B. durch ein das Gewölbe durchbrechendes Rohr, oder auch in das große Gußeisenrohr, welches das Röstgas von den Kiesöfen zu den Cylindern führt. Letzteres geschieht in den Atlas Works, wo man aber gerade die erstere Methode für besser hält.

Als Quelle des Wasserdampfes wird wohl meist der Abdampf der den Saugapparat (s. u.) treibenden Maschine verwendet, der dafür gerade etwa hin-

reicht; da er kaum über 100° warm ist, so muß er jedenfalls überhitzt und dabei natürlich auch vollständig getrocknet werden. Es liegt auf der Hand, daß die Ueberhitzung auf möglichst billigem Wege, z. B. durch die Abhitze der Cylinderfeuerungen oder der Salztrockenöfen, erreicht werden muß, was auch jetzt regelmäßig der Fall zu sein scheint. Ganz widersinnig ist es, den Dampf dadurch zu überhitzen, daß man den Röstgasen selbst Wärme entzieht, indem man etwa das Dampfrohr auf das Ofengewölbe legt; in diesem Falle verliert man auf der einen Seite gerade so viel, wie man auf der anderen gewinnt. Man kann die Ueberhitzung des Dampfes bis 350°, vielleicht noch höher treiben; manche Fabriken bewirken sie durch besondere Feuerung, um immer die richtige Hitze erreichen zu können. Andere aber trocknen nur den Dampf, ohne ihn eigentlich zu überhitzen, was für den Betrieb zu genügen scheint.

Abgesehen von theoretischen Betrachtungen ist auch ein experimenteller Beweis für den Vortheil des Ueberhitzens von Wasserdampf geliefert worden. In

Fig. 79.



der Fabrik von Boyd und Alexander war der Wassersammler für das condensirte Wasser in einiger Entfernung von dem Ueberhitzer, statt dicht bei demselben angelegt, und der Stoß des Wassers zerbrach eine der gußeisernen Röhren, als es einmal mit Gewalt hineingetrieben wurde. Der Ueberhitzer wurde dadurch außer Thätigkeit gesetzt, und sofort stieg der Kohlenverbrauch zur Heizung der Cylinder um fünf Tonnen pro Woche.

Das heiße, mit Wasserdampf gemengte Röstgas (Zusammensetzung desselben, abgesehen von dem stets vorhandenen SO_3, s. S. 208) wird anfangs in gemauerten Canälen, dann in gußeisernen Leitungen von 0,6 m Durchmesser zu den Cylindern geführt. Die Leitungen werden durch eine sehr dichte Aschenschicht, zusammengehalten durch Ziegelmauern, wie in Fig. 79, möglichst vor Abkühlung geschützt.

Wenn die Kiesöfen erheblich tiefer als die Cylinderbatterie liegen, so besitzt das Röstgas genügend Steigkraft, um die ersten Cylinder ohne mechanische Saugung zu durchstreichen; dies ist ein Vortheil, da man dabei kein Einwärtslecken von Luft zu fürchten hat und stärkeres Salzsäuregas bekommt.

Zu Seite 221 und 222.

[...]wandlungsapparat für Kochsalz (Cylinderbatterie).

[...]r in der ersten Auflage (S. 125 ff.) beschriebene und gezeichnete Apparat [...] principiell derselbe geblieben, ist aber in so vielen Stücken, theils zur Vermeidung von Wärmeverlusten, theils in constructiver Beziehung, [...]rt worden, daß ich hier eine ganz neue Zeichnung und Beschreibung [...]ill.

[...]s nach der oben beschriebenen Art präparirte Salz wird in gußeiserne [...] gebracht, wo es ohne weitere Manipulation liegen bleibt, bis es in [...]umgewandelt worden ist. Die Minimalzahl der Cylinder ist acht. Früher [...] man, daß die Reaction um so regelmäßiger vor sich gehe, je mehr [...] angewendet werden, und weniger Brennmaterial im Vergleiche zu dem [...]en Producte gebraucht werde; es wurden daher 16 bis selbst 20 Cylinder [...]det. Hiervon ist man aber in neuester Zeit wieder abgekommen; man [...] großen Batterien in zwei getheilt und hält solche von acht Stück, von [...]chs im Betriebe und zwei zur Entlastung und Ladung ausgeschaltet sind, [...] besten. Die Cylinderbatterie ist so angeordnet, daß ein jeder nach und [...] erster, mittlerer und letzter fungirt. Die schweflige Säure wird zuerst [...]nigen Cylinder eingelassen, dessen Inhalt der völligen Verwandlung in [...]am nächsten steht, und die erschöpften Gase entweichen aus demjenigen, [...] zuletzt mit Salz beschickt war, nachdem sie eine ganze Reihe von Cylindern [...]haben, welche weniger und weniger neugebildetes Sulfat enthalten.

[...]ie älteren Batterien (vor 1880) hatten Cylinder von 15 Fuß (4,57 m) [...]esser; die beste englische (in den Atlas Chemical Works) hat 18 Fuß[...] (5,5 m), die je 52 bis 55 Tonnen Sulfat fassen und in etwa 28 Tagen [...]erden, wozu noch drei Tage für Abkühlung des Sulfats bis zu dem für [...]eiter erträglichem Grade, für Ausladen und frische Beschickung kommen. [...]t selbst 20 Fuß-Cylinder (6,09 m) gemacht.

[...]ie hier gegebene Constructionszeichnung eines Hargreaves-Appa[...] [...]neuester Form (1890) verdanke ich der gütigen Vermittelung des Herrn [...] Morrison zu Newcastle-on-Tyne, dem, sowie Herrn John Hargreaves [...]nes ich für alle weiteren Aufklärungen darüber Dank schulde. Sie stellt [...]atterie von 10 Stück 18 Fuß-Cylindern vor.

[...]ig. 80 zeigt den (theilweisen) Seitenaufriß der Cylinder, mit dem Trocken[...] [...]d den dazu gehörigen Vorbereitungsapparaten, letztere wegen des kleinen [...]bes nur angedeutet. *A* ist die Dampfmaschine, *B* die Salzmühle mit [...]aternosterwerk *C*, *D* der Mischkasten, *E* die Stampfer, *F* die Längs[...] [...]uerschneider, *F* der Trockenofen mit dem endlosen Transporteur *G*, *H* die [...]erung der Cylinder, von denen man nur die Ausladeöffnungen *aa* sieht. [...]ig. 81 zeigt eine Batterie von 10 Cylindern, jeder von 5,5 m Durchmesser [...]75 m Höhe, von denen jeder etwa 55 Tonnen Sulfat liefert, in ver[...] [...]en Horizontalschnitten, nämlich bei *AB* durch die Fundamente, bei *CD* [...] über dem Boden unter den Rosten, bei *EF* über den Rosten, bei *GH* [...]en gesehen mit der Röhre für Röstgas (Schwefelsäure), wobei die Ein[...] [...]ungen und Seitenröhrendurchschnitte erscheinen.

Fig. 82 zeigt rechts einen Längsschnitt durch die Mittellinie eines Cylinders, links nur in der Mitte des Inneren, dann ein Stück des Cylindermantels und ein solches des äußeren Mauerwerkes mit den Feuerzügen.

Fig. 83 zeigt links eine Ansicht des äußeren Mauerwerkes, rechts eine solche eines Cylinders von außen nach Wegnahme des Mauerwerkes.

Der Cylindermantel ist aus zwei Ringen aufgebaut, deren Verbindung durch Falze unter einander und mit dem Boden und Deckel in Fig. 78 ersichtlich ist; diese Art der Verbindung giebt größere Sicherheit gegen Ausbauchen als einfache Muffe. Der Boden besteht aus vier Segmenten, die in eigenthümlicher Weise (s. spätere Patente) durch Schwalbenschwanznuthen dauerhaft mit einander verbunden sind. 37 cm über dem Boden liegt ein aus einer Anzahl von Siebplatten bestehender Rost *a*, der auf in Scharnieren beweglichen Dreifüßen ruht, die man behufs der Ausleerung des Sulfats leicht umkippen kann, so daß die Roste und mit ihnen die in Sulfat umgewandelten Salzkuchen herunterfallen. Diese Anordnung ist übrigens keineswegs eine glückliche, und wenn die Entleerungsthüren *b*, wie hier gezeichnet, auf dem Niveau des Rostes angebracht sind, so versteht man nicht, weshalb der Rost nicht fest und recht solid construirt sein soll; natürlich muß dann auch der Raum unter demselben zur Reinigung von Staub zugänglich sein. Ueberhaupt ist die Einrichtung zum Füllen und Entleeren der Cylinder wohl noch der schwächste Theil der Construction; man braucht noch immer drei Tage von dem Zeitpunkte, wo ein Cylinder zur Entleerung abgestellt ist, bis zu demjenigen, wo er wieder gefüllt ist und von Neuem eingeschaltet werden kann.

Man hat auch mechanische Entleerungsvorrichtungen construirt, die sich jedoch nicht bewährten, da das Sulfat in den hinteren Theilen der Cylinder liegen blieb. Auch hat man an einem Orte einen Canal unter den Cylindern angebracht, um das Sulfat durch den Cylinderboden in auf Schienen laufende Hunde herabstürzen zu können. Zu diesem Zwecke ist der Boden mit einer in Scharnieren gehenden Fallthür versehen. Diese Einrichtung scheint unter den bestehenden die beste zu sein.

In dem Mittelpunkte des Cylinders befindet sich ein hohler Pfeiler *c* von 25 cm Durchmesser, der durch den Rost hindurch bis auf den Boden geht; das Fundament ist so eingerichtet, daß der Sockel von *c* mittelbar auf Mauerpfeilern ruht. Oben ist *c* unter der Decke mit einem Flantsch versehen, der als Träger für die Spitzen der die Decke zusammensetzenden Sectoren dient; das Rohr *c* setzt sich aber darüber fort und ragt 60 cm über die die Cylinderdeckel bedeckende Aschenlage hinaus; oben ist es mit einer losen Klappe bedeckt. Vermittelst dieses Centralrohres *c* hat man einerseits die Möglichkeit, die Temperatur im Centrum der Masse in beliebigen Tiefen zu untersuchen, was meist nur durch Beobachtung der Glühfarbe geschieht, und andererseits bei Ueberhitzung der Masse hier kalte Luft einzuführen.

Auf dem Cylinderdeckel befindet sich eine größere Anzahl von Stutzen *d d*, die zum Einfüllen der Salzkuchen in den Cylinder dienen. Die äußere Umfassungsmauer ragt über die Stutzen noch heraus, so daß man die Cylinderdecken mit einer dicken Schicht Salz bedeckt halten kann, das hier der Asche als Wärme-

isolator nur darum vorgezogen wird, weil es beim Beschicken der Cylinder nicht wie die Asche eine Verunreinigung im Inneren hervorrufen kann.

Früher brachte man über dem Cylinderdeckel noch einen zweiten Deckel an, so daß die Feuergase zwischen beiden streichen konnten; diese in der Construction sehr complicirte und das Laden sehr erschwerende Einrichtung hat man längst aufgegeben.

Zur Leitung des Röstgases (SO_2, O, H_2O, N) dient das ca. 80 cm weite Gußeisenrohr *f*, das zwischen den beiden Cylinderreihen hinläuft und in einer tiefen Schicht von Asche eingebettet liegt. Von diesem gehen für jeden Cylinder Zweigröhren *g* ab, die vermittelst der Tellerventile *g'* dem Gase den Eintritt in die Cylinder verstatten. Es ist immer nur eines dieser Ventile offen, nämlich bei dem im Augenblicke das erste Glied der Reihe bildenden Cylinder, in dem die Umwandlung in Sulfat schon beinahe ganz durchgeführt ist. Das frische Röstgas tritt also nur in diesen Cylinder ein, und zwar von oben. Unten geht das Gas durch die an die Cylinder angegossenen Seitenröhren *hh* fort, um in den nächsten Cylinder oben einzutreten. So geht dies bei allen übrigen Cylindern; nur bei dem gerade letzten der Reihe ist das Seitenrohr gegen den nächsten Cylinder abgeschlossen, und muß hier das (nunmehr statt SO_2 nur HCl enthaltende) Austrittsgas durch *i* seinen Weg in den Salzsäurecanal *k* nehmen.

In jedem Cylinder befindet sich also an einer Seite ein langes, bis unter den Rost reichendes Rohr *h*, und an der diametral entgegengesetzten Stelle ein kurzes, gerade unter der Decke endendes Rohr h_1. Die Cylinder stehen dicht aneinander, und je ein langes Rohr *h* befindet sich also dicht bei einem kurzen Rohre h_1, so daß ein kurzes Horizontalrohr (s. u.) zur Verbindung beider hinreicht. Nur an den beiden Enden der Batterie muß natürlich ein langes Verbindungsstück eingeschaltet werden. Man könnte also das ganze System in einen durchlaufenden Ringcanal verwandeln, was allerdings nie geschieht. Man kann aber auch an irgend einer Stelle die Verbindung unterbrechen und durch ein anderes Verbindungsstück das kurze Rohr h_1 mit der Schwefligsäureleitung *f* verbinden, und so den betreffenden Cylinder zum ersten der Serie machen, während am anderen Ende der Serie das lange Rohr *h* mit dem Salzsäurecanal *k* in Verbindung gesetzt wird; ebenso kann ein Cylinder, oder können mehrere derselben, ganz isolirt und die vor und hinter ihnen kommenden mit den SO_2- und HCl-Röhren verbunden werden.

Die in der ersten Auflage S. 130 ff., Fig. 88 bis 90, gezeigten, in zwei Theilen mit Einschiebeplatten construirten Verbindungs-Bogenröhren werden jetzt nicht mehr angewendet; der dort ebenfalls erwähnte Vorschlag Bode's, Tellerventile mit Sandverschluß anzuwenden (Fig. 91), ist überhaupt nicht zur Ausführung gekommen. Man ist vielmehr zu den in Fig. 84 gezeigten Verbindungsröhren übergegangen, die ebenfalls Tellerventile *aa* enthalten, bei denen aber die Hauptdichtung durch die vermittelst des kleinen Mannloches *b* manipulirbare schwere Eisenthür *c* geschieht, die auf einem glattgehobelten, schiefen Rahmen aufliegt.

Zur Abführung des Salzsäuregases dient ein oben geführtes Rohr *k*. Zur Abführung der Feuergase, welche auf den Rosten *mm* erzeugt werden und die Cylinder in den Schächten und Ringcanälen *nn* umspülen, dient der Rauchcanal *l*.

Die Cylinder müssen von außen erwärmt werden, um sie auf die zur Reaction nöthigen Temperatur zu bringen und auf dieser während der ganzen, bis auf vier Wochen steigenden Umwandlungszeit zu erhalten. Dies war in der That keine leichte Aufgabe bei Apparaten von solch' ungewöhnlich großem Querschnitt, und sie wäre wohl unmöglich durchzuführen, wenn nicht die Masse in höchst wirksamer Weise von innen erhitzt würde, erstens durch die sie durchziehenden heißen Röstgase vermittelst deren Eigenwärme, zweitens vermittelst der bei der chemischen Reaction in den Cylindern selbst frei werdenden Wärme. Unsere Berechnung (S. 210) zeigt, daß von den 143,6 Wärmeeinheiten, die bei Bildung eines Gramm-Molekels Na_2SO_4 frei werden, fast genau drei Viertel (nämlich 107,4 W.-E.) schon im Kiesofen auftreten, also als die Eigenwärme der Röstgase erscheinen, während nur ein Viertel (36,2 W.-E.) in der zweiten Phase der Reaction in den Cylindern selbst frei wird. Hiernach versteht man leicht, woher es kommt, daß in den ersten Zeiten des Hargreaves-Verfahrens eine ganz erhebliche Menge von Brennmaterial aufgewendet werden mußte, um den während der langen Reactionszeit sich zu großen Beträgen summirenden Wärmeverlust durch Ausstrahlung aus den Cylindern wieder einzubringen. Man brauchte damals so viel (bis zu dem doppelten Gewichte des erzeugten Sulfats) an Kohlen, daß damit der ökonomische Erfolg des Verfahrens in Frage gestellt werden konnte, während man später die Menge des Brennmaterials immer mehr verringern konnte, dadurch, daß man die große Eigenwärme der Röstgase durch immer bessere Wärmeisolirung der Oefen und Gasleitungen, sowie auch natürlich der Cylinder selbst, in möglichst hohem Grade zu erhalten suchte. Aus diesem Bestreben sind auch große constructive Abänderungen in der Anordnung der ganzen Batterie und der Verbindungsröhren hervorgegangen, wie es eine Vergleichung zwischen den in der ersten und den in der zweiten Auflage dieses Werkes gezeigten Plänen deutlich zeigt. So ist z. B. der früher zwischen den Cylinderreihen vorhandene Entleerungsgang verschwunden; die Cylinder sind so weit aneinander gerückt, daß der Zwischenraum ganz mit Asche ausgefüllt werden kann, in die das Rohr für das Eintrittsgas, das früher oben hinlief, vollkommen eingebettet ist; die früher seitlich aufsteigenden Verbindungsröhren für die Cylinder sind in das Innere verlegt u. s. w. Man hat auch, um die ausstrahlende Oberfläche zu verringern, die Weite der Cylinder, die früher nur 3 m betrug, auf 5,4 m gebracht, wodurch das Verhältniß zwischen Cubikinhalt und Umfang von 0,828 auf 0,4 gesunken ist. In der Tiefe, die durch den Zerdrückungswiderstand des Salzes beschränkt ist, ist man von 3 m nur auf 3,75 oder ausnahmsweise auf 4,2 m gegangen. Man ist durch alles dies von dem anfänglichen Kohlenverbrauche von 2000 kg pro 1000 Sulfat auf 120 kg herabgekommen; ja hier und da wird nur zum ersten Anheizen gefeuert, und nachdem der Cylinder auf die richtige Temperatur gekommen ist, werden die Feuerungen ganz abgeschlossen. In der Fabrik von Golding Davis u. Co. zu Widnes sind die Feuerungen schon vor einigen Jahren als unnütz vermauert worden.

Anfangs war man in dem Bestreben, die Hitze der Feuerungsgase recht auszunutzen, zu weit gegangen und hatte den Apparat dadurch sehr complicirt, daß man die Rauchgase (wie es noch die Zeichnung in unserer ersten Auflage

zeigt) über die, zu diesem Zwecke hohl construirte Decke und unter dem Boden der Cylinder führte (s. o.). Man hat dies später aufgegeben. Die Cylinder ruhen jetzt auf einem massiven Betonfundament; der Beton geht auch zwischen ihren Mänteln hinauf bis zur halben Höhe des Schwefligsäurerohres *f* und schließt den Rauchcanal *Z* ganz ein. Die Cylinder sind mit einem etwa 0,15 m von ihrem Außenwerk abstehenden Mantel von Mauerwerk umgeben; in dem letzteren sind die von dem Feuerroste *m* abgehenden Rauchzüge eingebaut, die so eingerichtet sind, daß die Feuergase zuerst von dem Eisen der Cylinder getrennt sind und erst oben, wo sie einen großen Theil ihrer Hitze abgegeben haben, direct an den Cylinder herantreten, um sich zuletzt in dem Rauchcanal *l* zu sammeln. Sowohl die Feuerherde als die Aschenfälle sind mit dicht schließenden Thüren versehen. Man legt die Feuerungen jetzt so, daß die Aschenfälle auf die Hüttensohle kommen und nicht mehr versenkt sind.

Es ist selbstverständlich unmöglich, die Bewegung der Gase aus den Kiesöfen durch alle Cylinder von oben nach unten und schließlich durch die Condensationsvorrichtungen durch natürlichen Luftzug hervorzubringen (vergl. o. S. 204). Vielmehr werden die Austrittsgase, also Chlorwasserstoff, Stickstoff, überschüssiger Sauerstoff ꝛc., aus den Cylindern durch einen Saugapparat entfernt. Die meist dazu angewendete Maschine ist ein Roots'sches Gebläse (Roots-Blower), construirt von Thwaites und Carbutt in Bradford. Es ist für diesen Zweck dahin modificirt, daß die hölzernen rotirenden Kolben durch eiserne ersetzt worden sind, weil die Temperatur und die corrosive Wirkung der Gase das Holz rasch zerstören würden; die eisernen Kolben und der Mantel des Gebläses dagegen werden von den Gasen nicht angegriffen, so lange die Temperatur hoch genug ist, um sie ganz im gasförmigen Zustande zu erhalten, und das Gebläse soll thatsächlich nicht mehr leiden, als wenn es mit atmosphärischer Luft arbeitete. Man kann die erforderliche Temperatur mit Leichtigkeit erhalten, wenn man die Maschine unter Dach aufstellt und sie mit einer nichtleitenden Composition überzieht, wie sie für Bedeckung von Dampfkesseln gebräuchlich ist.

Wenn die eine Reibung erleidenden Theile der Maschine dieselbe Temperatur annehmen könnten, wie das durchstreichende Gas, so würde natürlich die Abnutzung derselben eine sehr starke sein; um dies zu vermeiden, sind die Wellen so construirt, daß sie in Lagermetallbüchsen rotiren, die in einem hohlen Consol liegen; ein Strom kalten Wassers fließt langsam durch das letztere und hält die Temperatur der Lagerschalen auf niedrigem Grade, ohne daß dies jedoch, gemäß der Anordnung der Ein- und Austrittsstellen in dem Consol, einen erheblichen Abkühlungseffect auf den Mantel des Gebläses hat. Die Figuren 85 bis 88 (a. f. S.), welche die von Thwaites und Carbutt construirte Maschine darstellen, werden dies deutlicher machen. Die Wellen treten durch Oeffnungen in den Enden des Mantels aus, während die rotirenden Kolben durch ein Zahnrädervorgelege in ihrer gehörigen relativen Stellung erhalten werden. Stopfbüchsen sind nicht erforderlich, da die kleine, neben den Wellen eintretende Luftmenge praktisch unwesentlich ist, und das inwendig befindliche Gas überhaupt keine Tendenz hat, nach außen zu entweichen, außer wenn der Widerstand auf der Austrittsseite des Gebläses zu groß ist.

Es ist ungemein wesentlich, daß die den Blower treibende Dampfmaschine sehr solide construirt und Stillständen für Reparaturen nur sehr selten ausgesetzt

Fig. 85.



sei — nicht allein, weil dadurch der ganze Proceß unterbrochen wird, sondern auch weil die Maschine sich dabei abkühlt, Salzsäure condensirt wird und die

Fig. 86.

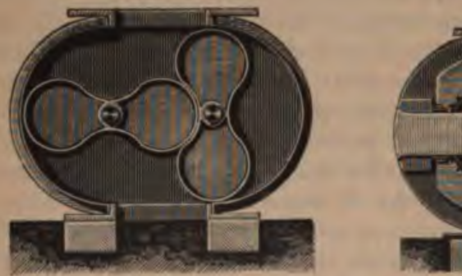
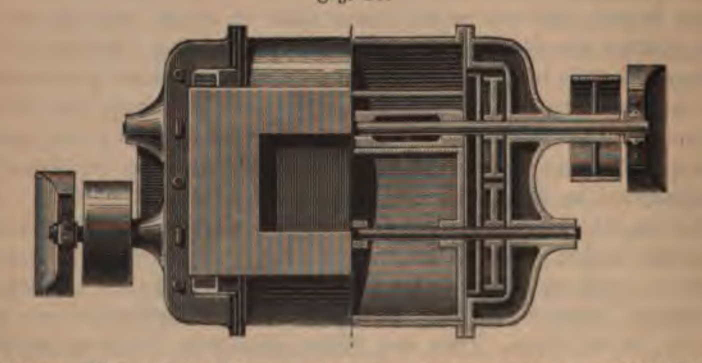


Fig. 87.



Maschine verdirbt. Die Dampfmaschine muß also im Stande sein, der Corrosion und rauhen Behandlung, der sie in chemischen Fabriken meist ausgesetzt ist, ohne

Fig. 88.



Beschädigung Widerstand leisten zu können. Hargreaves empfiehlt als vorzüglich zweckentsprechend die von James Robertson in Glasgow construirte Maschine, welche im Polyt. Journ. (1871, **199**, 433) beschrieben ist.

Dieselbe Maschine, welche das Gebläse treibt, liefert in ihrem Austrittsdampf denjenigen Wasserdampf, der zum Mischen mit dem Schwefligsäuregase in den Kiesöfen dient. Der Abdampf der Maschine würde, wenn man diese möglichst sparsam treiben würde, kaum zum Betriebe des chemischen Processes ausreichen, thut es aber gewöhnlich doch, da man eben nicht ängstlich mit dem Dampfe umzugehen braucht, der ja, weil doch für den chemischen Proceß unentbehrlich, so zu sagen für den Betrieb des Gebläses gar nichts kostet. Da man auf die Tonne Sulfat 200 kg Dampf für die chemische Reaction rechnet, so entspricht dies, eine Leistung von 7 Thln. Dampf auf 1 Thl. Kohlen vorausgesetzt, einer Menge von 28,5 kg Kohlen oder etwa 3 Proc. vom Gewichte des Sulfats, abgesehen von dem für Ueberhitzung des Dampfes (S. 220) zu verwendenden Betrage, falls die Ueberhitzung nicht durch verlorenes Feuer geschehen kann.

In einem englischen Patente von 1879 (Nr. 2809; Chem. Ind. 1880, p. 272) beschreibt Hargreaves eine Reihe von Verbesserungen seines Apparates, die in der obigen Beschreibung übrigens schon berücksichtigt sind. Um die Möglichkeit des Lufteintrittes in die Zersetzungsräume zu vermindern und die Construction des Apparates zu vereinfachen, werden die Verbindungsröhren in das Innere gelegt, wobei ein Theil ihrer Wandung mit derjenigen der großen Cylinder zusammenfallen kann. Diese selbst werden durch besonders sorgfältig hergestellte Verbindungsstücke gasdicht zusammengehalten; ihre Deckel sind durch Rippen verstärkt und mit den Beschickungstrichtern aus einem Stücke gegossen; die den Boden bildenden Stücke werden durch Schwalbenschwanzglieder zusammengehalten. Die Feuerungen sind am Boden angebracht; die Feuergase gehen in Räume, die in der halben Höhe der Cylinder angebracht sind, und von da in Zügen um die Cylinder herum. Der Wärmeschutz der Cylinder erfolgt durch eine Mischung von Thon mit etwas Kalk, Sägespänen, Strohklein u. dergl., die nach dem Brennen eine poröse Masse giebt. Die Salzsäure wird durch ein auf den Cylindern liegendes Rohr fortgeschafft, das mit den zuerst erwähnten inneren Verbindungsröhren verbunden werden kann. Beim Entleeren werden die heißen Gase durch Oeffnungen in den Deckeln der Cylinder abgesaugt, zuerst in ein besonderes Rohr, dann in die Esse.

Ein weiteres Patent (deutsches Patent 17 409; Fischer's Jahresber. 1882, S. 315) schreibt vor, zur Vermehrung des Gehaltes der Kiesofengase an Schwefeltrioxyd und zur Zurückhaltung von Flugstaub die Gase durch kupferhaltige Kiesabbrände zu filtriren, die über den zu diesem Zwecke durchlöcherten Gewölben der Kiesöfen in mehr oder weniger dicker Schicht ausgebreitet sind. — Da die bei dem Processe ausgegebene Wärme größer als die zur Compensirung der Ausstrahlung erforderliche ist, so kommt es manchmal vor, daß man umgekehrt kalte Luft in die Zersetzungsgefäße einleiten muß, um ein Schmelzen des Chlorids zu verhüten (vergl. S. 221 u. 231), was aber leicht zu weit getrieben wird. Um die dann erforderliche, bei der großen Dimension der Gefäße sehr schwierige Wiedererwärmung zu bewirken, soll man die Gase an der Stelle, wo sie aus einem Cylinder in den anderen treten, mittelst eines tragbaren Ofens erhitzen, bei dem die Luft oben ein- und das Verbrennungsgas unten austritt, worauf dieses, um nicht das Salz local zu überhitzen, erst durch ein im Inneren des Gasrohres

befindliches Rohr dem Gasstrome entgegengesetzt geführt wird; auch die Schlacken des Brennmaterials fallen in dieses Rohr, so daß sie von dem Sulfat getrennt bleiben. — Zur Verringerung des Wärmeverlustes durch Ausstrahlung wird der Trockenapparat für das gesammte Kochsalz zwischen die beiden Cylinderreihen einer Batterie gelegt; der endlose Transporteur wird über den für das Salzsäuregas dienenden Canal gelegt. — Um recht große Zersetzungscylinder machen zu können, werden diese aus Segmenten zusammengesetzt, die durch schwalbenschwanzförmige Keile zusammengehalten werden. An jedes Segment sind Ränder angegossen, die einen den Keilen entsprechenden Raum umschließen und auf einander passen. Die Keillöcher sind außen enger als innen, die Keile aber hinten dicker als vorn, so daß sie gerade nur in die Löcher hineingehen, beim Eintreiben aber hinreichenden Raum für die Dichtung der Fugen lassen. — Wird ein Sulfat von besonderer Reinheit verlangt, so soll man die Cylinderwände und Roste mit einer Sodalösung anstreichen und diese trocknen lassen. — Um einerseits recht große Cylinder anwenden zu können, andererseits aber deren Entleerung zu erleichtern, werden in den Böden derselben Entleerungshälse angebracht, die durch einen unter der Batterie angebrachten gewölbten Gang zugänglich sind, von wo das Sulfat durch Wagen oder ein endloses Band abgeführt wird. — Zum besseren Wärmeschutz werden die Umfassungsmauern der Batterie mit Hohlräumen versehen, die mit Gypsbrei ausgefüllt werden.

Ein weiteres Patent von J. Hargreaves, T. Robinson u. J. Hargreaves (Engl. Pat. 5682, 1886) enthält folgende Verbesserungen, die jedoch wenig oder gar nicht in die Praxis übergegangen zu sein scheinen. Um Brennmaterial zu sparen, das Lecken von Rauchgasen in die Cylinder zu verhüten und die Schnelligkeit der Umsetzung zu befördern, wird das Gas in den Cylindern unter Druck gehalten. Die Schnelligkeit der Zersetzung wird durch Gegenwart von etwas Eisenoxyd befördert; wo also dies nichts schadet, befeuchtet man das Salz mit der Abfallslauge von der nassen Kupfergewinnung aus Kiesabbränden (Bd. I, S. 761). Dies geht besonders bei dem für Leblanc-Sodafabrikation bestimmten Sulfat an (aber nicht bei dem für Glasfabrikation bestimmten, das gerade die Hauptabsatzquelle für Hargreaves-Sulfat ist). — Um Belästigung der Nachbarschaft beim Oeffnen eines fertigen Cylinders zu verhüten, läßt man das in diesem enthaltene Gas in einen frisch mit Salz beschickten treten. — Zur inneren Erhitzung der Cylinder bedient man sich (augenscheinlich statt des im vorigen Patent beschriebenen tragbaren Ofens) vorn angebauter Heizkammern. — Um bei sehr weiten Cylindern die Decke zu unterstützen, bringt man vier hohle Säulen im Inneren an, die die Stöße der Deckplatten tragen, aber über die Decke hinausragen, so daß man durch sie die Temperatur im Inneren beobachten kann; sie ruhen auf dem Boden der Cylinder an solchen Stellen, die ihrerseits auf massivem Mauerwerk liegen. — Um den bei der vergrößerten Dimension der Cylinder übermäßig werdenden Druck auf die unteren Theile der Salzfüllung aufzuheben, theilt man die Cylinder durch Querroste in zwei oder mehr Abtheilungen und bringt eine Arbeitsthür für jede derselben an.

Betrieb des Hargreaves-Apparates.

Das nach S. 211 ff. in gehöriger Mischung vorbereitete, in Kuchen geformte und getrocknete Salz wird, wie dort angegeben, womöglich noch warm in einen gerade leer stehenden Cylinder durch die Deckelstutzen hinunter gestürzt, was ziemlich langsam von Statten geht (S. 222), da die Stutzen selbst den Verkehr auf den Cylindern sehr erschweren. Der betreffende Cylinder wird dann gehörig abgeschlossen und als letzter in die eben arbeitende Serie eingeschaltet. Ein Cylinder von 18 Fuß × 12 Fuß (sage 5,5 m Durchmesser und 3,7 m hoch) liefert bei dem Gemisch von 70 Siedesalz + 30 Steinsalz etwa 57 Tonnen Sulfat, oder 48 Tonnen Sulfat bei Anwendung von reinem Siedesalz, womit man „raffinirtes" Sulfat erhält; im ersteren Falle kommt also 1,5 cbm, im zweiten 1,78 cbm Cylinderraum auf die Tonne. Die Umwandlung dauert im ersten Falle drei Wochen, im zweiten vier Wochen. Hierzu kommt freilich noch die zum Entleeren und neuem Füllen verbrauchte Zeit (drei Tage), so daß man die Leistungsfähigkeit einer Batterie von 10 Cylindern obiger Größe (= 880 cbm Inhalt) auf etwa $23^1/_2$ Tonnen gewöhnliches (= 37 cbm Cylinderraum pro Tonne) oder $15^1/_2$ Tonnen raffinirtes Sulfat (= 56 cbm pro Tonne) in 24 Stunden schätzen kann.

Wollte man das frische Röstgas aus den Kiesöfen auf frisches Salz wirken lassen, so würde die Reaction so heftig und die Wärmeentwickelung so groß sein, daß das Salz zum Schmelzen käme. Dies wird dadurch verhütet, daß man das frische Salz gerade den letzten Gasen aussetzt, die nur noch ganz wenig SO_2 enthalten; doch muß auch hier die Temperatur noch hoch genug sein, um die Reaction überhaupt vor sich gehen zu lassen (also über 400°), so daß bald eine Kruste von Sulfat auf dem Salze entsteht, die in den vorhergehenden Cylindern immer dicker wird, so daß in dem ersten Cylinder die Kuchen beinahe bis zum innersten Kern in Na_2SO_4 umgewandelt sind. Hier wird also das frische, heiße Röstgas eingelassen und bringt vermittelst seines großen Gehaltes an SO_2 die Umwandlung bis zu Ende; ja es würde hier, in Folge des Gehaltes der Röstgase an SO_3, sogar Bisulfat entstehen, wenn die Temperatur nicht oberhalb dieser Zersetzungstemperatur stände (vergl. S. 209, wie auch unten).

Beim Uebertritt des Gases in den zweiten Cylinder ist natürlich die SO_2 zum Theil schon durch HCl ersetzt, was genau verfolgt wird, indem man eine Gasprobe aus dem Verbindungsrohre absaugt und mit Jodlösung die SO_2, mit Silbernitrat die HCl titrirt, was allerdings ziemlich oberflächlich geschieht und wobei man auf die Anwesenheit von SO_3 keine Rücksicht nimmt.

Folgende Tabellen, aus dem Arbeitsbuche einer Fabrik entnommen, versinnlichen den Gang des Processes bei zwei Operationen einer Batterie von zehn Cylindern.

Nummer des Cylinders	Im gemessenen Volum Grains SO_2	Grains HCl	Gesammtgewicht der Säuren im Gase	Proc. HCl der Säuren insgesammt	Fortschritt der Zersetzung
1	5000	400	5400	7,4	—
2	4750	1000	5750	17,4	10,0
3	4250	1500	5750	26,0	8,6
4	3750	2000	5750	34,8	8,8
5	2750	3000	5750	25,2	17,4
6	2000	3500	5500	63,6	11,4
7	1000	4500	5500	81,8	18,2
8	500	4500	5500	90,0	8,2
9	Spur	4500	4500	100,0	10,0
10	Spur	3500	3500	100,0	—
1	3000	200	3200	6,2	—
2	3250	750	4000	18,7	12,5
3	2750	1750	4500	38,8	20,1
4	2000	2250	4250	52,9	14,1
5	1250	3250	4500	72,2	19,3
6	750	3750	4500	83,3	11,1
7	250	4000	4250	94,1	10,8
8	Spur	3500	3500	100,0	5,9
9	Spur	3000	3000	100,0	—
10	Spur	3000	3000	100,0	—

Hiernach wäre die Zersetzung schon im achten Cylinder vollständig beendigt gewesen, da schon beim Uebergange in den neunten Cylinder nur eine „Spur“ SO_2 angegeben wird, und die HCl im neunten Cylinder gar nicht mehr zugenommen haben soll. Entweder war aber die Bestimmung nicht ganz genau, oder (was sehr wahrscheinlich ist) Cylinder 10 und vielleicht auch 9 waren ausgeschaltet. Es gilt nämlich als Regel, daß die aus dem Apparate abgehenden Gase immer noch ein wenig SO_2 (etwa 2 Proc. der Gesammtmenge) enthalten sollen. Wenn die SO_2 vollkommen verschwunden ist, so wird durch den ja stets im Ueberschusse vorhandenen Sauerstoff aus dem Chlorwasserstoff bei der betreffenden Temperatur etwas Chlor abgespalten, das die Cylinder stark angreifen würde.

Neben SO_2 ist in den Austrittsgasen stets auch ein wenig SO_3 vorhanden, was nicht Wunder nehmen kann, da unter günstigen Umständen Natriumsulfat durch HCl vollständig in NaCl umgewandelt werden kann (Hensgen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 1671). Die SO_3 wird auch in Morrison's Analyse der Austrittsgase (S. 209) angeführt, auf die ich hier neben meiner eigenen Berechnung (S. 208), die auf SO_3 keine Rücksicht nimmt, verweise.

Bei einer Annahme von 2 Proc. Schwefelverlust im Austrittsgase sollte man auf ein Ausbringen von $\frac{142 \times 98 \times 100}{32 \times 97} = 448$ Thle. 97 proc. Sulfats

auf 100 Thle. wirklich verbrannten Schwefels kommen, eine Zahl, die freilich nirgends erreicht wird und beweist, daß eine gewisse Menge Schwefel in Form von Bisulfat und sonst verloren geht.

Die Condensation der Salzsäure wird selbstverständlich erschwert, erstens durch die hohe Temperatur der Austrittsgase, die man aber durch längere Rohrleitungen u. s. w. herabstimmen kann, zweitens durch die Verdünnung des Salzsäuregases mit so viel indifferenten Gasen, daß höchstens 15 Vol.-Proc., praktisch oft nur 10 Proc. HCl, in denselben bleibt. Die Hargreaves-Gase sind daher weit ärmer als Muffelgase, und mehr mit Flammofengasen zu vergleichen. Sie haben aber vor beiden den ungemein großen Vorzug, daß sie ganz continuirlich und in immer fast gleichbleibender Concentration entwickelt werden, was die Condensation so bedeutend erleichtert, daß man ohne irgend welche Schwierigkeit auf 0,1 Grain HCl im Cubikfuß = 0,23 mg im Cubikmeter herunterkommen und mithin den Ansprüchen des Gesetzes mehr als genügen kann. Auch die Stärke der Salzsäure ist nach englischen Begriffen zureichend, nämlich 1,12 bis 1,125 specif. Gew. = $15^1/_2$ bis 16^0 B. Für continentale Fabriken reicht dies freilich nicht hin; es ist aber der Fabrik zu Hautmont durch Einschaltung einer großen Anzahl von Thonvorlagen in den Condensationsapparat gelungen, auf Säure von 20 bis 21^0 B. (1,16 bis 1,17 specif. Gew.) zu kommen. Uebrigens soll nach Morrison die englische Hargreaves-Säure von 24 bis 25^0 Tw. ($15^1/_2$ bis 16^0 B.) noch 0,007 bis 0,08 Proc. SO_2 und 0,05 bis 0,06 Proc. SO_3 enthalten (was jedenfalls weit unter der Wirklichkeit bleibt).

Namentlich in den ersten Cylindern kommt es leicht vor, daß die Reaction doch zu heftig wird und die Temperatur bis zum Schmelzpunkte der Masse steigen würde, wenn man nicht ein Gegenmittel anwendete. Dies besteht darin, daß man in dem nächst vorhergehenden Cylinder den Deckel des mittleren Rohres *c* aufhebt, wodurch kalte Luft von außen angezogen wird, und die Gase, mithin denn auch die feste Masse, abkühlt. Für den Fall, daß die Abkühlung zu weit ginge, hat Hargreaves besondere Vorsichtsmaßregeln angegeben (s. oben S. 227 seine letzten Patente). Wenn es in einem Cylinder wirklich zum Schmelzen oder zu einer sonstigen Verstopfung kommt, so muß man ihn abstellen und die Masse mit der Picke heraushauen, wobei sie noch dazu fast werthlos herauskommt.

Auch der Zug muß recht sorgfältig regulirt werden, was übrigens durch Beobachtung der Zusammensetzung der Röstgase und Regulirung der Dampfmaschine leicht zu erreichen ist.

Wenn eine Operation beendigt, d. h. ein Cylinder zum Entleeren fertig ist, worüber die Gasanalysen und die durch verschiedene der Mannlöcher entnommenen Proben des Sulfats die beste Auskunft geben, so wird er ausgeschaltet. Das frische Röstgas wird in den nächsten Cylinder eingeleitet und der jetzt isolirte Cylinder von dem in ihm enthaltenen Gase durch Absaugen in die Condensation (oder in einem mit frischem Salz beschickten, S. 228) befreit, was etwa zwei Stunden dauert, worauf man ihn öffnen und entleeren kann.

Es hat sich herausgestellt, daß man es vermeiden muß, die Cylinderbatterie nicht stets voll auszunutzen. In manchen Fällen

sind Unregelmäßigkeiten im Processe dadurch eingetreten, daß man einen oder mehrere Cylinder einige Tage leer ließ und ausschaltete; dadurch wurden sie zu kalt, und indem man ihre Temperatur durch starkes Heizen von außen wieder herzustellen suchte, kam das Salz zur Schmelzung. In dem „starken" Cylinder, d. h. demjenigen, in welchen das Pyrit-Röstgas eintritt, kann sich bei nicht hinreichend hoher Temperatur etwas Natriumbisulfat bilden, in Folge der Bildung von Schwefelsäure in den Pyritöfen selbst; aber da dieses Salz sich schon unter oder wenig über 500° zersetzt, so kann man seine Bildung bis auf geringe Mengen unschwer vermeiden. Dies ist übrigens durchaus nöthig, da das Bisulfat wegen seiner leichten Schmelzbarkeit den ganzen Inhalt des Cylinders zu einem festen Klumpen vereinigen würde.

Wenn ein unvollkommen beendeter Cylinder entleert wird, so zeigt das Sulfat ein röthliches Aussehen, herrührend von Eisenoxyd, da dieses erst nach vollständiger Umwandlung des NaCl in Natriumsulfat seinerseits in Ferrisulfat übergehen kann. Einzelne röthliche Stücke finden sich übrigens in den meisten Fabriken häufig vor und müssen mit der Hand ausgelesen werden, um dann in gewöhnlichen Pfannen durch Schwefelsäure in starkes Sulfat umgewandelt zu werden; anderenfalls verschlechtern sie die Qualität des Sulfats bedenklich. Die rothe Farbe kann daher stammen, daß das im Chlornatrium vorhandene Eisenoxyd noch nicht in Ferrisulfat übergegangen ist; jedoch auch daher, daß schon gebildetes Ferrisulfat durch Ueberhitzung seine Schwefelsäure verloren hat. Beides kommt darauf hinaus, daß noch unverändertes Chlornatrium neben dem Sulfat vorhanden sein wird, und dieses ist der Grund, warum das rothe Sulfat gefürchtet wird, nicht etwa sein Eisengehalt, der identisch mit dem der übrigen weißen Masse ist.

Folgendes sind mir aus durchaus zuverlässiger Quelle zugekommene Analysen von Hargreaves-Sulfat.

1. Aus einer französischen Fabrik, die Steinsalz verarbeitet, 1883.

	a) Hargreaves	b) Hargreaves	c) Hargreaves
Na_2SO_4	91,00	92,00	93,20
NaCl	0,05	0,03	Spur
H_2SO_4	0,62	0,88	0,37
$CaSO_4$	3,21	3,40	2,99
$MgSO_4$	1,41	1,42	1,43
Al_2O_3	0,17	0,14	0,18
Fe_2O_3	0,37	0,16	0,25
Unlöslich in HCl	0,91	1,08	1,19
H_2O	2,10	0,75	0,30
	99,84	99,86	99,91

2. Aus einer Fabrik in Widnes (Siedesalz), 1890.

	a) Handofen	b) Hargreaves
Na_2SO_4	97,3	98,2
SO_3	1,3	0,6
NaCl	0,4	0,2

(a ist zum Vergleich mit b angeführt.)

Morrison giebt folgende Analyse eines aus einem Gemische von 70 Siedesalz mit 30 Steinsalz erhaltenen Sulfats (wohl eines ausgesuchten Musters):

Na_2SO_4	96,83 Proc.,
$NaCl$	0,28 „
$CaSO_4$	1,44 „
Fe_2O_3	0,13 „
$Fe_2(SO_4)_3$	0,03 „
Al_2O_3	0,20 „
Freie Säure	0,30 „
Unlöslich	0,79 „
	100,00

Nach Lequin (Exp. de Paris 1889, Rapport du Jury, cl. 45, p. 75) bekommt man bei Anwendung von Steinsalz ein Sulfat von 94 Proc., bei der von raffinirtem (Siede-)Salz 97 Proc.

Es ist wichtig zu bemerken, daß das Hargreaves-Sulfat so gut wie gar kein Eisen aus den Gefäßen aufnimmt, und deshalb bei reinem Salze so gut wie eisenfrei ist. Die Spiegelglasfabriken in Lancashire verwenden allgemein das aus Siedesalz (S. 212) dargestellte „raffinirte“ Hargreaves-Sulfat, statt des sonst für die Bleipfannen gemachten (S. 137) oder speciell raffinirten (siehe folg. Cap.).

Das Ausbringen an Sulfat bei diesem Processe wird recht verschieden angegeben. Da, wo man über die sehr erheblichen Betriebsschwierigkeiten hinausgekommen ist und durch rothes Sulfat nicht gestört wird, soll das Ausbringen, auf den Schwefelkies berechnet, eher höher als bei dem alten Verfahren, nämlich bis 430 Thle. 97 proc. Sulfat auf den wirklich verbrannten (als SO_2 in den Apparat eintretenden) Schwefel sein, was man auch gern glauben kann. Dagegen hat man bedeutend schlechtere Ergebnisse in anderen, weniger gut geleiteten Fabriken, wie es ebenfalls leicht erklärlich ist.

Für die Kosten des Processes seien nach Morrison folgende Taten gegeben, von denen er selbst angiebt, daß sie damals (1881) die günstigsten Verhältnisse vorstellten. Den Kohlenverbrauch rechnet er wie folgt (auf 1000 kg Sulfat):

Trocknen des Salzes	50 kg,
Heizung der Cylinder	150 „
Dampf	25— 50 „
	225—250 kg.

Die früheren Angaben (s. auch in unserer ersten Aufl. S. 138) sind bedeutend höher, bis 460 kg, doch hat man jedenfalls seit jener Zeit gerade in diesem Punkte große Fortschritte gemacht.

Für den Arbeitslohn, vom Abladen des Schwefelkieses bis zum Aufladen des Sulfats, giebt Morrison (übrigens mit aller Reserve) 4 sh. 6 d. bis 6 sh. 6 d. pro Tonne, und für Reparaturen 5 d. pro Tonne; wir werden diese Zahlen als Minima betrachten müssen.

Nach Lomas (Manual of the Alkali Trade, p. 155) kostete 1880 das Hargreaves-Sulfat 32 sh., das aus Schwefelsäure und Kochsalz fabricirte 36 sh. die Tonne.

Vergleichung des „directen" Verfahrens von Hargreaves und Robinson mit der gewöhnlichen Sulfatfabrikation.

Es läßt sich gar nicht leugnen, daß principiell das „directe" Verfahren vor dem älteren sehr große Vorzüge hat. Die Fabrikation von Schwefelsäure als eigenem Producte und deren nachträgliche Einwirkung auf Kochsalz in der Combination von Pfanne und Calcinirofen (oder einem der mechanischen Sulfatöfen) erfordert ungleich mehr Raum, als das directe Verfahren, und beansprucht weit mehr geübte Arbeiter und technisch-chemische Aufsicht. Die letztere darf auch beim Hargreaves-Verfahren durchaus nicht fehlen; aber man ist hier von dem guten Willen und der Geschicklichkeit der Arbeiter fast ganz unabhängig gegenüber dem Risico, dem man mit ihnen beim alten Verfahren, am schlimmsten bei der Bedienung der Sulfatpfanne läuft. Das Ausgangsmaterial ist beim directen Proceß, was den Pyrit betrifft, identisch mit dem alten; aber den Salpeter spart man ganz, und statt des Siedesalzes kann man das meist viel billigere Steinsalz, wenigstens theilweise, anwenden. Dabei bekommt man, wenn alles in richtigem Gange ist, beim Hargreaves-Verfahren notorisch ein reineres, vor Allem auch ein von Eisen so freies Sulfat, daß man das aus Siedesalz ohne Steinsalz (das in England stets eisenhaltig ist) dargestellte Product in den englischen Glashütten regelmäßig statt des „raffinirten Sulfats" (S. 238) braucht. Die Condensation der Salzsäure ist trotz ihrer Verdünnung mit Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff in Folge ihrer ganz stetigen, continuirlichen, immer gleichmäßigen Entwickelung verhältnißmäßig sehr leicht, und man bekommt damit eine für die Chlorentwickelung hinreichend concentrirte Säure, obwohl diese in den meisten Fabriken nicht so stark wie bei Pfannen und Muffelöfen ist. Daß jedoch auch diese Stärke zu erreichen möglich ist, hat sich in Hautmont gezeigt (S. 231). Statt der stets reparaturbedürftigen Bleikammern, Sulfatpfannen und Oefen besitzt man einen fast ohne Reparaturen gehenden, gasdichten Apparat, bei dem ein Ausblasen von schädlichen Gasen selbst beim Anwärmen des Sulfats vermieden werden kann.

Es ist ferner doch principiell einfacher, das feste Kochsalz gleich in festes Sulfat umzuwandeln, als erst flüssige Schwefelsäure darzustellen, in dieser Salz aufzulösen und das Product wieder zur Trockniß zu bringen, wobei eine Menge Wasser für die Kammern in Dampf verwandelt und dort wieder zur Flüssigkeit condensirt, dann wieder im Sulfatofen in Dampfform gebracht und im Koksthurm zum zweiten Male condensirt werden muß. Schon dies involvirt einen großen Wärmeverbrauch, da bei dem directen Verfahren viel weniger Dampf gebraucht wird. Die bei der Verbrennung des Pyrits entwickelte Wärme geht thatsächlich beim alten Verfahren ganz verloren, während sie bei dem directen Verfahren zu voller Wirkung kommt: obwohl natürlich nach bekannten physikalischen Gesetzen die erzeugte Gesammtwärme, abgesehen von der den überschüssigen Wasserdampf repräsentirenden, in beiden Fällen die gleiche sein muß, so liegt bei

dem neuen directen und einfachen Verfahren immer die Möglichkeit vor, sie auszunutzen und die Verluste durch Ausstrahlung auf ein Minimum zu beschränken, während bei dem alten Processe mit seinen Umwegen eine solche Möglichkeit ganz ausgeschlossen ist. Hierüber ist auf S. 209 das Nähere gesagt worden.

Nach Auskunft von Herrn Morrison vom Sommer 1892 könne man nach langer Erfahrung sicher darauf rechnen, daß das nach Hargreaves fabricirte Sulfat 10 sh. pro Tonne billiger als das aus Kochsalz mit Schwefelsäure fabricirte zu stehen komme (vergl. oben Lomas, S. 234).

Gegenüber diesen Vortheilen werden (oder wurden zum Theil früher) folgende Nachtheile des directen Processes geltend gemacht. Zunächst eignet er sich keinesfalls für kleinen oder auch nur mittelgroßen Betrieb; wie wir gesehen haben, steigen seine Vortheile mit Vergrößerung der Anlagen. Für große Fabriken fiele dieser Einwurf ja hinweg; aber man warf dem Hargreaves-Verfahren vor, daß es etwa doppelt so viel Anlagekosten als die entsprechenden Säurekammern und Sulfatöfen beanspruche, und daß das Gußeisenmaterial nicht denselben bleibenden Werth wie das Kammerblei habe. Man hat wohl hierbei in England kaum an die Kosten des Grund und Bodens und der Gebäude gedacht, da man dort für Bleikammern gar keine eigentlichen Gebäude errichtet; auf dem Continent, wo deren Kosten einen sehr großen Posten der Anlage ausmachen, stellte sich schon damals wohl der Unterschied viel weniger ungünstig für das neue Verfahren. Im Laufe der Zeit haben sich aber die Anlagekosten des Hargreaves-Verfahrens sehr erniedrigt und sollen auch in England nicht höher, als die des alten Verfahrens sein. Lomas (Alkali-Trade, S. 155) giebt schon 1880 die Kosten einer Hargreaves-Anlage für 200 Tonnen Sulfat pro Woche, ausschließlich Kiesöfen und Salzsäurecondensation, auf 12000 Pfd. Strl. an, gegenüber 14000 Pfd. Strl. für Bleikammern, Pfannen und Ofen der alten Methode.

Seitdem man des Hargreaves-Processes besser Herr geworden ist, kommen Beschädigungen durch Durchbrennen der Cylinder u. dergl. gar nicht mehr vor, und wenn diese wirklich, wie man sich ausdrückt, ewig dauern, so käme ja ihr unleugbarer geringer Abbruchswerth neben dem relativ hohen der Bleikammern nicht in Anschlag. Nach neuester Auskunft von Morrison beschränkt sich die Abnutzung der Batterie ausschließlich auf die Centralpfeiler, die sich allmälig inwendig mit Salzstaub füllen und dann der Corrosion anheimfallen.

Längere Zeit war auch der Kohlenverbrauch bei dem directen Verfahren höher als bei dem alten; dies hat sich aber in das Gegentheil verkehrt (S. 233). Ebenso ist die anfangs sehr große Unsicherheit des Ganges bei besserer Kenntniß des Processes geschwunden; freilich braucht er noch immer gute Ueberwachung, aber doch nicht mehr, als in gut geleiteten Fabriken auch dem alten Processe zu Theil wird, und mit viel weniger Zeitverlust. Unangenehm bleibt es immer, daß man drei oder vier Wochen nicht genau weiß, was herauskommen wird und dann möglicherweise eine große Masse Sulfat nicht probemäßig ist; seit Anbringung des hohlen Centralpfeilers (S. 221) u. s. w. ist die Controle der Temperatur, auf die Alles ankommt, viel leichter als früher.

Wie wir sehen, sprechen doch fast alle Umstände für das Hargreaves-Verfahren, das in der That schon in seiner Kindheit unter den englischen Fabri-

kanten die größten Hoffnungen erweckte und sich trotz der großen Kosten der Anlage verhältnißmäßig sehr rasch verbreitete. Im Jahre 1891 hatten in England sieben Fabriken Hargreaves-Apparate mit zusammen 110 Cylindern und einer Leistungsfähigkeit von etwa 200 Tonnen Sulfat pro Tag; in Frankreich sind drei Fabriken errichtet worden. Unter normalen Umständen, d. h. wie sie früher als solche angesehen wurden, wäre vermuthlich die Verbreitung des Hargreaves-Verfahrens eine immer mehr steigende gewesen und wäre dieses vielleicht das herrschende Sulfat-Darstellungsverfahren für die Großindustrie geworden. Aber es kam etwas zu spät; kaum hatte es seine Kinder- und Lehrjahre überstanden, als der weitere Fortschritt der Leblanc-Sodafabrikation durch die Ammoniaksoda gehemmt wurde, was zur Folge hatte, daß die erstere genöthigt wurde, auf die (bei dem Hargreaves-Verfahren immerhin nicht leicht vollkommen lösbare) vollständige Gewinnung der Salzsäure im möglichst concentrirten Zustande das Hauptgewicht zu legen, sowie auch dahin führte, daß die Fabrikanten zögern mußten, weitere große Capitalien in einer Industrie festzulegen, die vielleicht ihrer gänzlichen Auslöschung in absehbarer Zeit entgegengeht.

Dem Hargreaves-Proceß ähnliche Verfahren.

Ein englisches Patent von Hutchinson (1. Januar 1876) bezweckt die Gewinnung alkalischer Sulfate aus ihren Chloriden nach demselben Princip, wie dem von Hargreaves und Robinson, nämlich durch Behandlung von Kochsalz mit einem erhitzten Gemenge von Schwefligsäuregas, Luft und Wasserdampf, jedoch in ganz verschiedener Art und Weise der Ausführung, nämlich so, daß die Chloride als Staubregen in den mit den hocherhitzten Gasen erfüllten Raum fallen gelassen werden. Ob das Patent je einmal praktisch versucht worden sei, kann man nicht hören; ein Erfolg davon ist sehr wenig wahrscheinlich.

Eine andere Abänderung des Hargreaves'schen Verfahrens patentirten ferner Storr, Best und Morris am 10. April 1877 wie folgt: Man soll das Röstgas eines Pyritofens in den unteren Theil eines Koksthurmes treten lassen, in welchem eine Lösung von Chlornatrium oder Chlorkalium herabfließt; unten soll Sulfatlösung ausfließen, oben Salzsäuregas austreten.

Ganz ähnlich will Pohl (Engl. Pat. 5031, 1879) Schwefligsäure und heiße Luft in Chlornatriumlösung leiten, um so Sulfat darzustellen. Diese Abänderung des directen Verfahrens konnte wohl nie auf praktische Verwendbarkeit rechnen; ohne Sauerstoffüberträger ist diese Reaction sicher ganz unvollständig (s. unten).

Pedder (Engl. Pat. 4712, 1891) will das Hargreaves-Verfahren dadurch verbessern, daß dem Wasserdampf Salzsäuredampf beigemengt wird, was die Wirkung auf das Salz in den Cylindern erleichtern soll. Ferner soll man dem Salze, um es poröser zu halten, gleich etwas Sulfat in fester oder flüssiger Form beimengen, so daß jeder Salzklumpen an seiner Oberfläche schon immer eine bestimmte Menge Natriumsulfat enthält, die den mit Salzsäure angesäuerten Wasserdampf, wie er in die Cylinder eintritt, theilweise zersetzt (was soll das heißen?).

Die chemische Fabrik Rhenania (D. R. P. 73611) will die Salzkuchen für das Hargreaves-Verfahren dadurch poröser und für die Zersetzung tauglicher machen, daß man dem Salz fein vertheilte Brennstoffe, wie Kohle, Torf, Stroh, Sägespäne u. dergl. zumischt.

Die Société Daguin & Co. (Deutsch. Pat. 47990) will die Energie der Reaction zwischen SO_2, O, H_2O und NaCl erhöhen und die dazu nöthige Temperatur herabsetzen, indem ein Sauerstoffüberträger in Form der Chlorüre oder Sulfate von Eisen, Mangan, Kupfer oder Zinn hinzugefügt wird (vergl. das schon zwei Jahre früher genommene Patent von Hargreaves, Robinson u. Hargreaves, S. 228). Bei Anwendung von Mangandioxyd gewinnt man Chlor. Man kann in wässerigen Lösungen arbeiten, z. B. eine Lösung 250 kg Kochsalz mit der äquivalenten Menge (370 kg) Manganchlorür versetzt, in der Siedehitze mit 10 proc. Schwefligsäuregas (das man mit Schwefelkies nie erreichen kann!) und Luft behandeln. Die Reaction kann man sich in zwei Phasen vorstellen, in deren zweiter das Manganchlorür zurückgebildet erscheint:

$$1.\quad 2\,NaCl + MnCl_2 + SO_2 + O + H_2O = MnSO_4 + 2\,NaCl + 2\,HCl,$$

$$2.\quad MnSO_4 + 2\,NaCl + 2\,HCl = Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2\,HCl.$$

(Gesetzt, daß dies wirklich zuträfe, so wird eine reinliche Abscheidung von wasserfreiem Sulfat, ohne Verlust von zugleich als Verunreinigung wirkendem Mangansalz, kaum möglich sein.)

Sechstes Capitel.

Reinigung des Sulfats (Glaubersalz), Anwendungen.

Das meiste Sulfat wird im ungereinigten Zustande verwendet. Auch da, wo es verhältnißmäßig ziemlich rein sein muß, z. B. für die Spiegelglasfabrikation, sucht man dies zur Ersparniß von Kosten lieber schon von vornherein, z. B. durch Anwendung von Bleipfannen (S. 137) oder durch das Verfahren von Hargreaves u. Robinson (S. 233) zu erzielen. Indessen geht dies nicht immer an, und es muß deshalb zuweilen eine besondere Reinigung vorgenommen werden, bei der entweder auf wasserfreies Sulfat oder auf krystallisirtes Glaubersalz gearbeitet wird, letzteres natürlich nur in Ausnahmefällen (besonders für pharmaceutischen Gebrauch und für Kältemischungen), wo der Wassergehalt nichts schadet oder geradezu erforderlich ist, während er meist nicht nur den Transport vertheuern, sondern auch die Anwendung des Salzes unmöglich machen würde (z. B. für Soda- und Glasfabrikation).

Darstellung von reinem Sulfat in wasserfreiem Zustande.

Unter gewissen Umständen wird der Fall vorkommen, daß man reines Sulfat aus rohem durch Auflösen, Fällen der Verunreinigungen, Absitzen und Eindampfen

darstellen muß. Für die Spiegelglasfabrikation namentlich ist es wichtig, das Eisenoxyd so gut wie immer möglich zu entfernen, weil es durch die dem Glassatze nothwendigerweise zugesetzte Kohle in Oxydul verwandelt wird, dessen grüne Farbe bei der Dicke des Spiegelglases viel unangenehmer als bei Walzenglas auffällt. Das rohe Sulfat enthält meist 0,1 bis 0,3 Proc., manchmal noch mehr, Eisen, welches durch Raffiniren bis auf 0,006 Proc. herabgebracht werden kann. In Frankreich muß man den Spiegelglasfabriken garantiren, daß das Sulfat nicht über 0,017 Proc. Eisen enthält.

Der Apparat und das Verfahren, welche in der Spiegelmanufactur St. Gobain in Stolberg angewendet wurden, sind von Jäckel beschrieben worden (Polyt. Journ. 69, 109; Wagner's Jahresber. 1861, S. 290). Man hatte dort eiserne Kästen von etwa 1,35 m Länge, 1,2 m Breite und 0,9 m Höhe, mit Wasser- und Dampfleitung; das Glaubersalz wird in eingehängten Sieben eingebracht, nachdem das Wasser erwärmt ist; wenn die Flüssigkeit auf 32° B. gekommen ist (wozu für jeden Kasten etwa 400 kg Glaubersalz gehören), wird das Sieb herausgenommen, etwa 12½ kg Kalk zu Brei gelöscht, zugesetzt und gut umgerührt und nach vier Stunden von dem braunen Schlamme, der etwa 12,5 cm hoch ist, die klare Lösung mit Bleihebern abgelassen. Der Schlamm wird besonders mit heißem Wasser ausgewaschen und die erhaltenen Laugen zum Auflösen des rohen Glaubersalzes gebraucht. Die starken Laugen werden in Pfannen von 2,4 m Länge, 1,5 m Breite und 0,45 m Höhe abgedampft und die beim Sieden entstehenden kleinen Krystalle ausgesoggt und abtropfen gelassen; jede Pfanne liefert per Operation (12 Stunden) etwa 500 kg Glaubersalz. Das Salz wird dann noch in Flammöfen getrocknet, welche täglich sechsmal beschickt werden und jedesmal 250 kg Sulfat liefern. Die ganze Anlage, welche den Eindruck einer unzweckmäßigen Häufung kleiner Apparate statt weniger größeren macht, soll circa 8100 Mk. gekostet haben. Der Raffinirverlust ist durchschnittlich 7 Proc., und die Calculation stellt sich wie folgt:

1612½ kg Sulfat à 15 Mk. pro 1000 kg . . .	241,88 Mk.
50 kg Kalk	0,40 „
Löhne (10 Mann)	19,20 „
Kohlen 28 Scheffel à 55 Pfg.	15,40 „
Zinsen des Anlagecapitals	1,08 „
Amortisation desselben (incl. fünfmonatliche Erneuerung der Pfannen, sonst fünfjährig)	11,70 „
Aufsichts- und Verwaltungskosten	5,00 „
Werkzeuge und Reparaturen	6,00 „
Dampfheizung	3,00 „
Product 1500 kg raffinirtes Sulfat =	303,66 Mk.

Ich habe selbst Hunderte von Tonnen reinen Sulfats für eine Spiegelglasfabrik nach dieser Art dargestellt, wobei ganz genau dieselben Apparate zur Anwendung kamen, welche bei der Raffinirung der Secunda-Soda zu Prima-Soda gebraucht werden: auch das Verfahren selbst ist so völlig analog dem letzteren, daß eine specielle Beschreibung desselben hier unterbleiben kann. Es sei

nur erwähnt, daß nach dem Auflösen die Lösung mit gerade so viel Kalk und ganz wenig Chlorkalk gekocht wurde, daß eine völlig neutrale, wasserklare und eisenfreie Lösung entstand, welche dann, nach völligem Absitzen, in einer offenen Pfanne mit Koksfeuer zu Salz eingedampft wurde; letzteres wurde in einem Flammofen getrocknet und gemahlen.

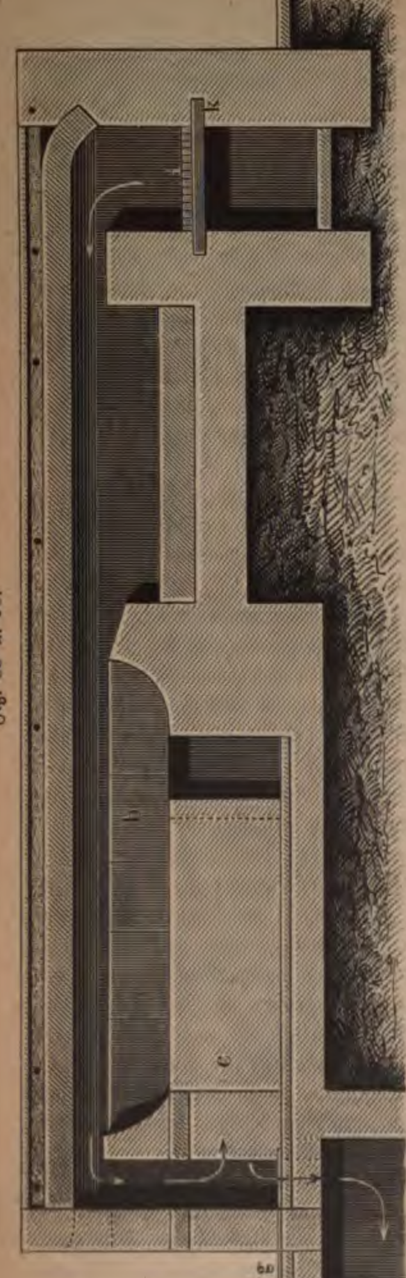
Statt das Sulfat durch Eindampfen auszuscheiden, kann man es auch durch Erkalten der warmen Lösung krystallisiren lassen und aus dem krystallisirten, 10 Mol. Wasser enthaltenden Glaubersalze das wasserfreie Sulfat nach dem Verfahren von Péchiney (Deutsch. Patent Nr. 1842, 12. Januar 1878) ausscheiden. Man erwärmt es in einem mit Rührwerk versehenen Gefäße durch Dampf auf 40 bis 50° und setzt, wenn die Masse in ihrem Krystallwasser geschmolzen ist, Magnesiumsulfat oder Chlornatrium, oder ein Gemenge beider hinzu; es scheidet sich wasserfreies Sulfat (Thenardit) aus, welches man durch Filtriren oder Centrifugiren für sich erhält. Mit 16 bis 20 Thln. Kochsalz auf 100 Thle. Glaubersalz kann man 90 Proc. des letzteren fällen; mit 45 Thln. sols mixtes (d. i. 45 $NaCl + 55 MgSO_4$) auf 100 Glaubersalz sämmtliches Na_2SO_4. Dieses Verfahren ist schon oben, S. 108, näher beschrieben worden.

Auch durch Aussoggen von Thenardit aus einer gesättigten warmen Lösung von rohem Sulfat oder rohem Glaubersalz kann man reines Sulfat darstellen. In Staßfurt zieht man dieses Verfahren demjenigen von Péchiney vor, das ein zu stark chlorhaltiges Sulfat ergeben soll.

Man verfährt dort nach Pfeiffer's Handbuch der Kaliindustrie (S. 299) wie folgt. Aus dem gut abgespritzten Rohglaubersalz wird eine bei 33° C. gesättigte Lösung dargestellt, die man klar abhebert, und aus der man wasserfreies Sulfat aussoggt und calcinirt. Beides geschieht in einem einfachen Flammofen (Fig. 89, 90 u. 91), Maßstab 1:50, der mit Koks gefeuert wird. Die Flamme schlägt zuerst über den Calcinirraum *a*, dann über die schmiedeeiserne Pfanne *b*, und zuletzt noch durch die Züge *c* unter die letztere. Auf dem Gewölbe wird eine ringsum mit Mauerwerk umschlossene Pfanne zum Auflösen des Glaubersalzes aufgestellt. Von hier gelangt die Lösung nach *b*; das hier ausfallende wasserfreie oder wasserarme Salz wird vermittelst der Ausbuchtungen *d* durch eine gelochte Krücke oder Schaufel ausgesoggt, durch *e* in den Calcinirraum eingetragen, ausgebreitet und dort rasch in ein blendend weißes, trockenes Pulver verwandelt, *f* zeigt die Verankerung, *ggh* die Reinigungsöffnungen und den Schieber, *ik* den Rost und dessen Träger. Die Kosten für die Darstellung von 1000 kg calcinirtem Salz betragen 15 bis 20 Mk.; man braucht dazu 2500 kg Rohglaubersalz; Verpackung wie bei krystallisirtem Salz (S. 241).

Man könnte durch mechanische Einrichtungen, z. B. die Thelen'schen Pfannen (Cap. 13), die Arbeit des Soggens erheblich billiger machen, würde aber dann wohl kaum ein genügend eisenfreies Product erhalten.

Herman (Engl. Pat. 13983, 1887) patentirt nichts als das bekannte Verfahren: Auflösen des Sulfats in Wasser, Oxydation und Fällung des Eisens durch Chlorkalk und Alkali und Eindampfung in Pfannen mit mechanischem Rührwerk, Aussoggen in der Hitze und Ausschleudern des wasserfreien Sulfats. Die von ihm vorgeschriebenen Apparate möge man im Original oder im Journ. Soc.



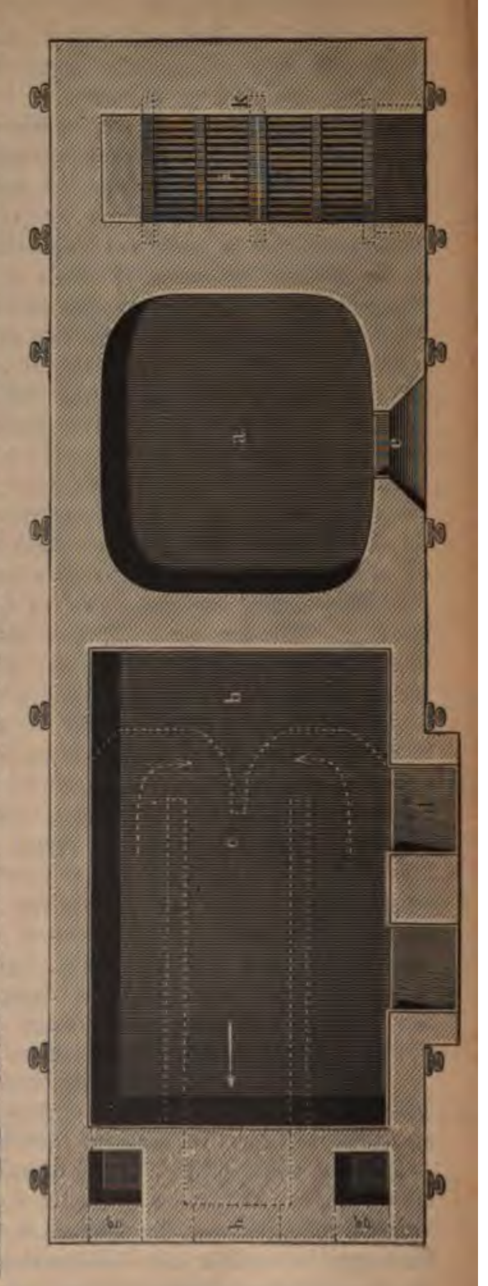
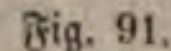


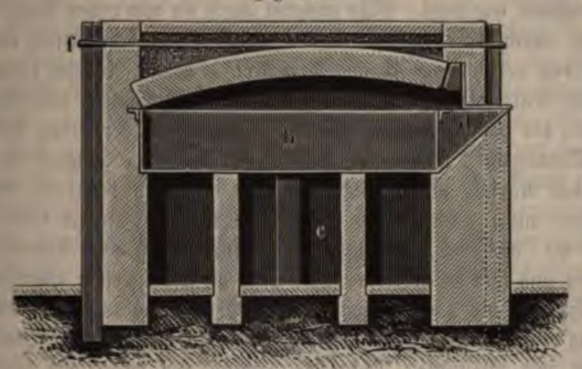
Fig. 89 u. 90.

Chem. Ind. 1888, p. 674 nachsehen. Die Pfanne ist so eingerichtet, daß die Rauchgase nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen.

Pemberton (Amer. Pat. 392 286) will wasserfreies Salz durch Schmelzen von Glaubersalz in einer heiß gesättigten Glaubersalzlösung darstellen.

Reines krystallisirtes Glaubersalz. Wenn das reine Glaubersalz nicht wasserfrei, sondern krystallisirt erhalten werden soll (es wird jetzt nicht mehr viel in diesem Zustande dargestellt, außer für medicinische Zwecke, während es früher in großem Maßstabe zur Verfälschung der Soda und des Bittersalzes diente), so verfährt man ganz wie beim Auflösen zu raffinirtem Sulfat, dampft aber die warme, klar abgesetzte Lösung nicht ab, sondern läßt sie, nöthigenfalls durch Leinwand filtrirt, in Krystallisirgefäße laufen. Wenn man diese groß und flach wählt (etwa 3 bis 4 cm tief) und die Lösung vor Erschütterungen bewahrt, so krystallisirt das Glaubersalz in langen, dicken, durchscheinenden Prismen, sehr ähnlich der krystallisirten Soda, von welchen man die Mutterlauge durch Oeffnen eines Zapfenloches am Boden des Krystallisirgefäßes ablaufen läßt, worauf man die


Fig. 91.



Krystalle mit der Schaufel, nöthigenfalls mit Zuhülfenahme des Meißels, herausnimmt, auf einer Bank von weichem Holz ausgebreitet läßt, bis sie oberflächlich abgetrocknet sind, und sie verpackt, ehe die Trocknung bis zur anfangenden Verwitterung vorgeschritten ist. Durch Zusatz von 12 Thln. calcinirter Soda auf 100 Thle. Sulfat soll man die Krystalle bedeutend größer, fester und der Soda ähnlicher machen können; dies geschieht direct zum Zwecke, um das Product als „beste schottische Soda" zu verkaufen (Swindells, Chem. News 16, 227)!

Wenn man aber die Krystalle recht klein haben will, so läßt man die geklärte Lauge in tiefere Krystallisirgefäße laufen, und sobald die Temperatur unter 33° sinkt, fängt man an langsam mit einem Holzspatel umzurühren, bis die Lösung vollständig erkaltet ist. Dadurch wird die Krystallisation gestört, und statt der großen Prismen treten kleine Nadeln auf, welche der gewöhnlichen Form des Bittersalzes sehr ähnlich sind und früher auch unter dem Namen „Epsom salts" (dem englischen Namen für Bittersalz) im Handel waren. Ueberhaupt wurden sie nur zum Zwecke der Verfälschung des Bittersalzes dargestellt, was sich bei

dem niedrigen Preise des letzteren jetzt kaum lohnen möchte. Sie sind von dem echten Bittersalz natürlich sofort, z. B. durch Probiren mit Sodalösung, zu unterscheiden, welche mit dem echten Bittersalz einen Niederschlag giebt, aber nicht mit dem falschen. Mischungen beider lassen sich selbstverständlich nicht auf so einfache Weise, sondern nur nach den gewöhnlichen Regeln der Analyse erkennen.

Zu Krystallisirgefäßen kann man benutzen: in kleinerem Maßstabe irdene Schüsseln, in größerem Holzbottiche (welche schwer dicht zu halten sind), ausgebleite Holzkasten, auch allenfalls gußeiserne oder schmiedeeiserne Gefäße. Jedoch müssen letztere vor dem Gebrauch und nachher beim Leerstehen immer mit einem Ziegel oder mit Bimsstein blank gescheuert werden, und trotzdem sind Eisenflecke auf den den Wänden anliegenden Krystallen meist nicht zu vermeiden. Eher geht dies an, wenn man die blank gescheuerte und getrocknete Oberfläche mit einem guten doppelten Anstrich versieht, z. B. mit Eisenmennige (Eisenoxyd und Thonerde) in Leinöl abgerieben und mit Siccativ versetzt, um vollständiges Trocknen zu bewirken. Von Zeit zu Zeit muß man einen neuen Anstrich geben.

Pfeiffer (Kali-Industrie, S. 297) beschreibt die Reinigung des Glaubersalzes in Staßfurt wie folgt. Man entfernt zuerst die dem rohen Salze anhängende Mutterlauge durch Abspülen mit kaltem Wasser und krystallisirt es dann um, wobei man drei verschiedene Formen herstellt: 1. dünne Nadeln, früher zur Verfälschung des Bittersalzes gesucht, 2. gleichmäßig ausgebildete, mittelstarke Nadeln oder Säulen, für pharmaceutische Zwecke, 3. hauptsächlich: kurze, dicke Prismen, genannt „Sodafaçon", früher oft zum Verfälschen von Krystall-Soda benutzt. Man löst das Rohsalz mit Mutterlauge (die erst nach längerem Gebrauche erneuert werden muß) unter Zusatz von Wasser um, bis die bei 40° C. gewogene Stärke 30° B. (25½° D.) beträgt, unter Anwendung von Dampf, klärt eine Stunde lang und läßt in hölzernen oder ausgebleiten eisernen Gefäßen abkühlen, die für größere (2 bis 3 cm) Krystalle mindestens 60 cm tief sein müssen. Zur Beförderung der Krystallisation hängt man glatte Holzstäbe oder Bleistreifen ein, weniger gut mit Bleistücken beschwerte Fäden, von denen sich leicht Krystalle ablösen und durch Erschütterung der Flüssigkeit feine Nadeln geben. Bei hölzernen Gefäßen dauert die Krystallisation im Sommer 10 bis 20 Tage, im Winter die Hälfte. Nach dem Ablassen der Mutterlauge werden die Krystalle mit Holzspateln u. s. w. abgelöst und mit Holzschaufeln auf die Abtropfbühnen aufgegeben, wo man sie noch mit Wasser nachspritzt. Das Trocknen soll, wenn die Krystalle ihren Glanz behalten sollen, bei 25 bis 35° geschehen, was z. B. über einem (mit Eisenplatten abgedeckten) Feuerzuge auf Herden geschehen könne. Zur Erreichung der nöthigen Temperatur wird noch mit Dampfheizung nachgeholfen. Die Kosten für Umkrystallisiren in große harte Krystalle und Trocknen derselben betragen bei mittlerer Production 15 bis 20 Mk. die Tonne. Man braucht dazu im Sommer 1150, im Winter 1080 kg Rohglaubersalz; die Verpackung in mit blauem Papier ausgeschlagenen Fässern kostet 20 Mk. pro Tonne.

Soll kleiner krystallisirtes Salz dargestellt werden, so bringt man die Lösung bei 34° C. zur Sättigung (1 Thl. Glaubersalz auf 3 Thle. Wasser), klärt durch Zusatz von ein wenig Kalkmilch und läßt krystallisiren. Um nadelförmige Krystalle zu erzielen, wird die Lösung öfters umgerührt.

Um ganz eisenfreies Glaubersalz aus rohem zu erhalten, behandeln Schmalz und Löwig (Deutsch. Pat. 23378) das krystallisirte Rohsalz mit concentrirter Salzsäure, wobei unter starker Erniedrigung der Temperatur etwa die Hälfte des Natriums als Kochsalz ausfällt, während die andere Hälfte als Natriumbisulfat in Lösung bleibt. Diese wird nun zu einer siedenden, mit Kochsalz gesättigten Lösung von Kieserit gesetzt und noch heiß über gemahlenes Steinsalz filtrirt; beim Erkalten krystallisirt eisenfreies Glaubersalz aus; in Lösung bleibt ebensolches, aber mit Kochsalz verunreinigt, und Bittersalz, die beide zur Sättigung der Kieseritlösung dienen. (Dieses Verfahren, bei dem eine große Menge von Salzsäure verloren geht, ist augenscheinlich viel zu theuer, selbst wenn es seinen Zweck erreichen sollte, was nicht ganz klar ist.)

Löwig u. Co. (Deutsch. Pat. 25777) wollen das Eisen durch Elektricität ausscheiden. Die neutrale Lösung wird in ausgebleite Behälter, die die Anode bilden, gebracht; die Kathode besteht aus Kupfer oder Eisen. An der Anode bildet sich Bleisuperoxyd und Sulfat (?), an der Kathode wird das Eisen metallisch ausgeschieden (?).

Nur der kleinere Theil des Sulfats wird direct in der Industrie verbraucht, der größere Theil dient bisher noch immer als Durchgangsstadium für die Sodafabrikation. Von dem anderweitig verwendeten Sulfat wird der größte Theil von der Glasfabrikation in Anspruch genommen; das reine für Spiegelglas und weißes Hohlglas, das rohe für Fensterglas und grünes Hohlglas. Sonstige Verwendungen sind: zur Ultramarinfabrikation; zur Darstellung von krystallisirtem Glaubersalz, zum Beizen von Samenkörnern, um sie vor dem Brand zu bewahren (Wagner's Jahresb. 1856, S. 189); zur Zersetzung des Chlorcalciums in den Mutterlaugen in Salpeterfabriken; zu derjenigen des essigsauren Kalkes, um Natriumacetat zu erhalten; zu der des unterchlorigsauren und unterschwefligsauren Kalkes; ganz ähnlich auch zur Darstellung einiger anderer Natronsalze aus den Kalksalzen, z. B. in der Theerfarbenindustrie. Nach Eitner (Wagner's Jahresb. 1880, S. 805) soll sich calcinirtes Sulfat vortrefflich zur Conservirung der Grünhäute eignen.

Siebentes Capitel.

Condensation der Salzsäure bei der Sulfatfabrikation.

Nothwendigkeit der Condensation. Beschädigung des Pflanzenwuchses.

In der Kindheit der Sulfatfabrikation wurde häufig gar kein Versuch gemacht, die Salzsäure zu condensiren, und so lange als die Fabriken sehr klein waren, ertrugen die Nachbaren die Unbequemlichkeit; aber als dieses schädliche Gas z. B. aus Muspratt's Kaminen in Liverpool in Strömen entwich, zwang ihn die Stadtbehörde von Liverpool, seine Fabrik einzustellen, die er dann in

Newton Heath, einige Meilen entfernt, wieder aufbaute, um auch von da durch Processe wieder vertrieben zu werden. Man suchte eine Abhilfe zunächst in der Errichtung von enorm hohen Schornsteinen (bis beinahe 150 m Höhe), um das Salzsäuregas durch Verdünnung mit anderen Rauchgasen und Luft unschädlich zu machen, aber es fand sich, daß dies nicht geschah, daß vielmehr das Gas in compacten Wolken sich auf den Boden senkte und nur auf um so weitere Entfernungen den Pflanzenwuchs verwüstete.

Die ersten Versuche anderer Art zu einer wirklichen Condensation der Salzsäure wurden zu Walker am Tyne 1827 gemacht; 1835 errichtete Losh daselbst lange unterirdische Canäle, in welche Wasser durch eine Druckpumpe eingespritzt wurde; auch große hölzerne Kammern mit Wassereinspritzung und dergleichen wurden versucht. Dann probirte man Thürme aus Stein mit Glas- oder Kieselsteinfüllung, aber ohne Erfolg. Der erste durchgreifende Erfolg wurde von Gossage erreicht, welcher 1836 die noch jetzt allgemein üblichen Kokstthürme patentirte. Sonderbarerweise scheint man in England die auf dem Continent noch heute selbst in großen Fabriken übliche Condensation in Thonflaschen von Anfang an kaum eines Versuches gewürdigt zu haben.

Daß die Verdünnung des Salzsäuregases mit vielen Rauchgasen und, bei gleichzeitiger Anwendung von hohen Schornsteinen, mit einer großen Menge Luft, welche das Gas zu durchstreichen hat, ehe es zum Boden gelangt, nicht hinreichend ist, um eine schädliche Wirkung auf den Pflanzenwuchs zu verhindern, ist namentlich durch die schon oft citirten Untersuchungen der belgischen Regierungscommission von 1855 zur Evidenz erwiesen worden. Der zweite Theil des von ihr erstatteten Berichtes vom 26. Februar 1856 [1]) beschäftigt sich ganz und gar mit dieser Angelegenheit und zieht die Wirkung des Windes, des hygrometrischen und barometrischen Zustandes der Luft, der Temperatur, der topographischen Lage, Bodengestalt, Entfernung von der Quelle des Gases ꝛc. mit in Betracht. Die Wirkungen der Gase auf Bäume und Hecken, insbesondere auf die Blätter derselben, sind mit großer Gründlichkeit erörtert.

Es stellte sich heraus, daß die Bäume ꝛc. in sehr ungleichmäßiger Weise von den sauren Gasen angegriffen wurden, und zwar wurde folgende Reihe aufgestellt, deren erstes Glied, die Hainbuche, am meisten, deren letztes, die Erle, am wenigsten empfindlich gegen die Gase ist:

Carpinus betulus (Hainbuche),
Carpinus incisa,
Corylus avellana (Haselnuß),
Quercus robur (Steineiche),
Fagus sylvatica (Buche),
Betula alba (Birke),
Acer pseudoplatanus (Weißer Ahorn),
Acer campestre (Feldahorn),
Salix cinerea (Salweide),
Crataegus oxyacantha (Weißdorn),
Evonymus europaeus (Spindelbaum),
Ulmus campestris (Ulme),
Tilia platyphyllos (Linde),
Prunus spinosa (Schlehdorn),

[1]) Dieser Bericht ist von Schubarth in den Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen 1857, S. 135 (daraus im Polyt. Journal, **145**, 375 und 427), auszugsweise mitgetheilt worden und wird in deutschen Quellen oft irrigerweise als Schubarth's eigene Arbeit citirt.

Larix europaea (Lärche),
Rubus fruticosus (Brombeere),
Fraxinus excelsior (Esche),
Populus alba (Weißpappel),
Populus fastigiata (Italien. Pappel),
Populus tremula (Espe),
Thuya orientalis (Lebensbaum),
Vitis vinifera (Rebe),
Prunus domestica (Pflaumenbaum),
Malus communis (Apfelbaum),
Pyrus communis (Birnbaum),
Cerasus vulgaris (Kirschbaum),
Ribes rubrum etc. (Johannisbeere),
Rosa gallica etc. (Rosenbaum),
Syringa vulgaris (Flieder),
Philadelphus coronarius (Hollunder),
Rubus idaeus (Himbeere),
Spiraea ulmaria, lanceolata etc. (Spiräa),
Humulus lupulus (Hopfen),
Alnus communis (Erle),
Alnus incana (Graue Erle).

Bei diesen Bäumen stellen sich in der eben benannten Ordnung erst Flecken auf den Blättern ein; diese sterben dann ganz ab, aber da die Knospen geschützter sind, so kommt meist im nächsten Jahre eine frische Beblätterung zu Stande. Aber auch die Knospen leiden allmälig und schließlich, bei oft wiederholter Einwirkung des Gases, stirbt der ganze Baum ab.

Viel weniger als die Bäume und Sträucher leiden krautartige Pflanzen; man findet zwar oft auch hier Flecken auf den Blättern, z. B. bei Kartoffeln, Bohnen, Klee, Luzerne, Kohl, Rüben &c, aber die Pflanzen selbst scheinen darunter nicht zu leiden, und am allerwenigsten ist dies der Fall bei Wurzelfrüchten. Es wird oft behauptet, daß das Vieh nicht gern das Gras frißt, welches von sauren Dämpfen getroffen worden ist. Bei Getreide constatirte die belgische Commission nur einmal eine schädliche Einwirkung der sauren Gase, und das nur in einem direct an die Fabrik anstoßenden Felde, während sie erklärt, in größeren Entfernungen (von 150 m und mehr) nirgends einen Schaden constatiren zu können. Jedoch läßt sie die Möglichkeit offen, daß unter diesen Umständen noch immer, auch ohne sichtbare Flecken auf den Blättern &c., ein Minderertrag an Getreide sich einstellen könne, und es ist in England notorisch, daß, wenn gerade zur Blüthezeit des Getreides saure Gase aus Sodafabriken über es hinstreichen, sich dann eine Menge leerer Aehren vorfinden.

Der Radius, innerhalb dessen sich die schlimmen Wirkungen der sauren Gase zeigen, ist ungemein verschieden je nach der Natur der betroffenen Pflanzen, der Lage der Fabrik, der mehr oder weniger vollständigen Condensation in derselben, wird aber von der belgischen Commission auf 600 m im Minimum und 2000 m im Maximum geschätzt.

Nach Versuchen von Christel (Wagner's Jahresb. 1874, S. 277) ließ sich der schädliche Einfluß des aus einer Sodafabrik trotz der sinnreichsten Verdichtungsapparate (?) entweichenden Salzsäuregases auf Bäume, Getreidearten, Flachs, Bohnen, Erbsen und Kartoffeln nachweisen; bei Weißdorn und wildem Wein noch bei einer Entfernung von 1000 m. Nach directen Versuchen trat eine Störung der vitalen Functionen einzelner Pflanzenorgane ein, wenn die Luft 0,1 Proc. Chlorwasserstoff enthielt. Die Wirkung der Salzsäure bestehe jedenfalls in einer Veränderung des Chlorophylls, welcher dann eine Zersetzung des übrigen Zellinhaltes und der Zellwandungen nachfolge.

Auch Sonnenschein (Polyt. Journ. 200, 336; Wagner's Jahresb. 1871, S. 707) fand in der Nähe der Sodafabrik zu Köpenik trotz guter Condensationseinrichtungen (dies wäre eben immer durch Vergleichung mit anderen Fabriken zu erweisen!) einen entschieden schädlichen Einfluß auf die Vegetation der Umgegend.

Es ist nun gar nicht zu leugnen, daß man den Sodafabriken wegen ihrer salzsauren Dämpfe sehr häufig Vorwürfe macht, welche den Charakter großer Uebertreibung auf der Stirn tragen, und daß man dieselben für Folgen haftbar machen will, welche von jeder Kohlen consumirenden Industrie unzertrennlich sind; die Forderung der „vollkommenen Rauchverbrennung", auf welche das Publikum und die öffentlichen Behörden so viel Werth legen, wird sicher, selbst wenn sie erreicht ist, keine Abhülfe in dieser Beziehung gewähren, denn die schweflige Säure aus den Kohlen und deren schädliche Wirkung wird man durch Verbrennung der sichtbaren Rußtheilchen wahrlich nicht los. Die ursprünglich in die Atmosphäre diffundirte schweflige Säure wird dort rasch zu Schwefelsäure oxydirt, und man hat [nach Angus Smith[1]) in Hofmann's amtlichem Bericht für 1873, I, S. 497] gefunden, daß in London eine Million Cubikmeter Luft 1670 g Schwefelsäure enthalten; in Manchester, wo neben den häuslichen Feuerungen im Verhältniß noch mehr industrielle als in London vorhanden sind, steigt die Menge der Schwefelsäure auf 2518 g, in kleineren Orten, wo Schwefelsäure fabricirt wird, selbst auf 2668 g in einer Million Cubikmeter Luft, während da, wo keine Steinkohle gebrannt wird, dieselbe Menge Luft nur 474 g Schwefelsäure enthielt, vermuthlich als Oxydationsproduct des bei der Fäulniß von schwefelhaltigen organischen Substanzen entstehenden Schwefelwasserstoffs.

Wichtig sind die Untersuchungen von Hasenclever (Chem. Ind. 1879, p. 225 und 275), sowie diejenigen von Hamburger (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 202). Auch muß hier auf verschiedene andere, den „Hüttenrauch" betreffende Untersuchungen in Bd. I, S. 54, 92, 256 und 815 verwiesen werden.

Der unbestritten schädliche Einfluß der in der Luft enthaltenen Säuren wird aller Wahrscheinlichkeit nach in viel geringerem Grade durch die in der Luft selbst diffundirten Gase als durch die in den feuchten Niederschlägen, Regen und Thau, enthaltene und naturgemäß concentrirtere Säure ausgeübt. Bei trockener, heiterer Luft sind die Wirkungen der sauren Gase kaum bemerklich; die Pflanzen scheinen sie dann nicht aufzunehmen; dagegen bei nebligem und Regenwetter wird häufig durch eine viel geringere Menge entweichender Säuredämpfe ein großer Schaden angerichtet, wie dem Verfasser aus oftmaliger Erfahrung bekannt ist. Wenn (nach Angus Smith) der Regen in einer Million Theile zehn Theile Säure enthält, wie es z. B. in Manchester der Fall ist, so hört die Vegetation überhaupt so gut wie ganz auf.

Wenn aber auch, wie gesagt, schon die bei dem Verbrauche größerer Mengen von Kohlen unvermeidliche Verunreinigung der Luft mit Schwefelsäure schlimm

[1]) Neben dem hier erwähnten Aufsatz und den eigenen Erfahrungen des Verfassers werden in Folgendem auch die Blaubücher der englischen Sodafabriks-Inspection seit 1865 (ebenfalls von Angus Smith redigirt) benutzt werden; siehe auch des Verfassers eigene Arbeit im Polyt. Journ. 188, 192, und E. Kopp's Aufsatz im Monit. Scient. 1866, p. 608.

genug für die Vegetation ist, und der daraus entstandene Nachtheil oft genug unrechtmäßigerweise den etwa in der Nachbarschaft vorhandenen Sodafabriken allein zugeschrieben wird, so bleibt es doch eine feststehende Thatsache, daß das aus den letzteren entweichende Salzsäuregas noch viel schlimmer wirkt, als das schwefligsaure Gas der gewöhnlichen Feuerungen; nur da, wo in großen Mengen schweflige Säure (die ja in kurzer Zeit in der Luft in Schwefelsäure übergeht) entwickelt wird, wie z. B. bei Koksöfen, Kupferhütten, mit Blende arbeitenden Zinkhütten ꝛc., ist es freilich wieder viel schlimmer als in der Nähe der Sodafabriken. Die Salzsäure scheint schon in trockener Luft als Gas weniger leicht in der Atmosphäre zu diffundiren und mehr in Strömen zusammenzubleiben, als die schweflige Säure resp. Schwefelsäure; aber ganz besonders in feuchter Luft bilden sich beim Entweichen der Salzsäure dichte Schleier und Wolken, bei Schornsteinen lange Ströme, welche sich nur verhältnißmäßig langsam ausbreiten und da, wo sie beim Sinken hintreffen, um so concentrirtere schädliche Wirkungen ausüben. [Eine Menge von neuem Material ist von der Noxious Vapours Commission gesammelt worden, welche zwei Jahre lang (1876 bis 1878) in England diesen Gegenstand untersucht hat; ihr Bericht ist kurz summarisirt in Chem. News 38, p. 181. Etwas wesentlich Neues ist aber dabei nicht herausgekommen.]

Was den Einfluß der Säuregase auf die menschliche Gesundheit betrifft, so hat die im Auftrage der englischen Regierung veranstaltete medicinisch-hygienische Untersuchung von Dr. Ballard (in Eighth Annual Report of the Local Government Board; Supplement, containing the Report of the Medical Officer for 1878, p. 206 ff.; vergl. auch Sixteenth Annual Report, Alkali Acts, for 1879, p. 7) keinen Anhalt für die Annahme gegeben, daß durch die Emanationen von Salzsäure, selbst an den Orten, wo sie sicher concentrirter als sonst irgendwie auf der Erde sind (St. Helens, Widnes, Runcorn), irgend welche Krankheiten erzeugt, oder der Gesundheitszustand im Allgemeinen nachtheilig beeinflußt werde, wenn auch selbstverständlich die Annehmlichkeit des Wohnens an solchen Orten darunter sehr leidet. Nur bei chronischen Kehlkopfleiden beobachtet man, wie selbstverständlich, eine schlechte Wirkung, während bei phthisischen oder asthmatischen Leiden von einer solchen nichts bemerkt wird. Auch die belgische Commission von 1855 (S. 244) hatte gefunden, daß die menschliche Gesundheit unter dem Einflusse der verdünnten sauren Gase keinen Schaden leidet, und daß an den betreffenden Orten sogar weniger Typhus als an anderen, sonst ganz ähnlich gelegenen Orten vorzukommen scheine.

Auch aus den späteren amtlichen Berichten (s. besonders 29. Annual Report on Alkali Works, 1893, p. 26, und die graphische Darstellung gegenüber S. 19) geht hervor, daß der Gesundheitszustand in der am meisten von Alkaliwerken belästigten Stadt der Welt, Widnes, erheblich besser als in allen Großstädten ist.

Ueber den durch concentrirteren Salzsäuredampf verursachten Gesundheitsschaden vergl. S. 38.

Aeltere Versuche zur Condensation der Salzsäure.

Es ist nach dem Gesagten kein Wunder, daß die in der Kindheit der Sodafabriken gemachten Versuche, die damals fast unnütze Salzsäure durch bloße Erhöhung der Schornsteine los zu werden, nach kurzer Zeit aufgegeben werden mußten[1]). Zunächst wurden Versuche gemacht, den Gasstrom auf unterirdischem Wege abzuleiten (z. B. von James Young, von Vivian rc., von Losh, wie oben erwähnt) und durch darein träufelndes Wasser die Salzsäure daraus auszuwaschen. Diese Canäle leisteten sehr wenig, weil es an und für sich schon schwer ist, einen horizontalen Gasstrom auf seine ganze Länge feucht zu erhalten; außerdem aber fällt auch das Wasser schnell durch das Gas hindurch und hat daher nicht Zeit, auf dasselbe in gewünschter Weise zu wirken.

Der nächste Schritt war (Versuche von Hill und Lutwyche, beide in Liverpool), unterirdische Behälter von großer Ausdehnung anzulegen, um die Säure durch Oberflächenwirkung zu absorbiren; aber um dieses vollständig thun zu können, braucht man eine ganz ungemein große Oberfläche, und erhält dabei nur schwache Säure. Es wird daher dieses Verfahren für sich allein so gut wie gar nicht mehr angewendet; dagegen hat sich allerdings die Combination von kleineren Behältern mit eigentlichen Condensationsthürmen sehr gut bewährt, wie wir später sehen werden.

Die einzigen wirklich hinreichenden Einrichtungen zur Condensation der Salzsäure sind erstens die auf dem Continent meist üblichen Reihen von Thonflaschen und zweitens in noch vollkommenerer Weise die Koksthürme, welche schon 1827 von Gay-Lussac zur Absorption der salpetrigen Verbindungen aus Kammergasen vorgeschlagen worden waren; die ersten wirklichen Koksthürme wurden aber erst 1836 von Gossage, und zwar eben zur Salzsäure-Condensation, errichtet. Neuerdings werden oft Steintröge, Thonflaschen und Koksthürme zu einem System verbunden. Schon um 1846 waren Thürme nach Gossage's System in den englischen Fabriken in allgemeine Aufnahme gekommen, wurden aber daselbst meist in sehr ungenügender Weise ausgeführt, und sowohl in Folge der unzweckmäßigen Construction derselben, als auch der Sulfatpfannen, Oefen und Gasleitungen wurde noch immer eine ungeheure Menge von Salzsäuregas uncondensirt in die Luft gesendet, deren Menge nach einem Anschlage von Fletcher vor 1862 in zehn Fabriken in Lancashire allein wöchentlich 255 Tonnen trockener HCl, in allen englischen Fabriken zusammen mindestens wöchentlich 1000 Tonnen oder über 800 000 cbm betrug. Nach Angus Smith war der gewöhnliche Salzsäureverlust bei der Sulfatfabrikation damals 16 Proc., stieg

[1]) Ein ungemein praktischer Vorschlag wurde am 8. März 1839 von einem Herrn Edward Ford in England patentirt, von welchem ich noch nirgends eine Erwähnung gefunden habe, welcher aber der dankbaren Nachwelt nicht vorenthalten bleiben soll. Man soll die Oefen u. s. w. hinreichend vom Lande entfernen, um der Vegetation nicht zu schaden. Man soll also ein Schiff oder eine Flotte, theilweise mit Blei ausgeschlagen, auf hoher See ankern lassen und die Fabrik darauf errichten. Für dieses Patent ist die volle Taxe bezahlt worden!

aber in einigen Fällen bis 40 Proc.; in Belgien fand die Commission von 1855 sogar noch höhere Verluste, nämlich, wie man aus ihrem Berichte (S. 57 ff.) berechnen kann, in den vier besuchten Fabriken 43,2, 28,3, 56,9 und 44,4 Proc. des überhaupt aus dem Salze entwickelten Salzsäuregases. Für Frankreich berechnete Freycinet 1866 (nach dem Rapport du Jury International 1867, 7, 42), daß damals die Hälfte aller dort erzeugten Salzsäure in die Luft ging.

Es ist nicht zu verwundern, daß die Klagen über Belästigung der Nachbarschaft unter diesen Umständen ganz ebenso schlimm waren, als zur Zeit, wo man noch gar keine Salzsäure zu condensiren versuchte; denn mittlerweile war die Ausdehnung der Sodafabrikation so groß geworden, daß die absolute Menge der durch unvollkommene Condensation entweichenden Salzsäure noch viel größer als in jenem ersten Stadium war, wo man gar nicht condensirte. Die Verheerung der Vegetation um die Sodafabriken herum machte sich auch ohne alle Untersuchungscommissionen nur zu deutlich bemerkbar; dazu kam die Belästigung durch den Geruch und die schlimmere, daß eiserne Gegenstände aller Art, Schlösser, Fensterbeschläge, Dachrinnen nicht vor Rost zu schützen waren, daß den Handwerksleuten ihre Werkzeuge sofort stumpf wurden, daß selbst Fenstervorhänge ꝛc. in kürzester Zeit morsch wurden.

Es ist dem betroffenen Publikum kaum zu verdenken, daß es außerdem den freilich ungerechtfertigten Vorwurf erhob, die Sodafabriken vergifteten die Luft der Umgebung und erzeugten Krankheiten; so wenig eingehende Untersuchungen dies im Ganzen haben bestätigen können (vergl. S. 247 und des Verfassers Aufsatz in den Transactions of the Newcastle Chemical Society für 1874), so sind doch sicher viele einzelne Fälle vorgekommen, wo vorhandene Athembeschwerden und dergleichen durch das Einathmen von sauren Dämpfen aus benachbarten Sodafabriken gesteigert wurden.

Der nächstliegende Beweggrund zur Verhütung von Verlusten in Fabriken scheint doch immer der zu sein, daß man dadurch auch pecuniären Schaden erleidet. Indessen hat die Erfahrung schon in unzähligen Fällen bewiesen, daß dieses Motiv nicht ausreicht, um solche Verluste zu verhüten; die Bequemlichkeit vieler Fabrikanten auf der einen Seite, ihre und ihrer Angestellten ungenügende Kenntnisse auf der anderen Seite wirken dagegen. Selbst das Einschreiten der Gerichte bei Entschädigungsforderungen und andere Mißhelligkeiten aller Art konnten nur in ganz vereinzelten Fällen zur Abhilfe führen. Das Schlimmste war dabei, daß in diesem Falle jenes pecuniäre Motiv zur Verhütung von Verlusten an Salzsäuregas meistens nicht bestand; vor $1^1/_2$ bis 2 Decennien konnte nur ein kleiner Theil der bei der Sulfatfabrikation erzeugten Salzsäure wirklich als solche in den Handel gebracht, oder in den Fabriken selbst zur Fabrikation von Chlorkalk, Kaliumchlorat und Natriumbicarbonat verwendet werden; das Uebrige, soweit es nicht in die Luft ging, mußte doch nach der Condensation in den nächsten Fluß gelassen werden, tödtete daselbst die Fische und gab Anlaß zu neuen Klagen.

Es war daher unvermeidlich, daß schließlich die Gesetzgebung einschreiten mußte. In Belgien geschah dies in scheinbar gründlicher und auf Wissenschaftlichkeit beruhender, in der That aber unzweckmäßiger Weise; man verbot die

Flammöfen zur Calcinirung des Sulfats und machte die Muffelöfen obligatorisch, ohne doch dem Uebel irgendwie vollständig abzuhelfen, weil eben die Muffelöfen selbst, wie im vierten Capitel ausgeführt, keineswegs zuverlässig sind, und es damals noch viel weniger waren. Immerhin wurde dadurch ein gewisser Fortschritt erreicht. Chandelon fand 1871 bei seiner neuen Untersuchung derselben in vier Fabriken, welche er und seine Collegen schon 1855 besucht hatten, daß man folgende Quantitäten Salzsäure condensirte, berechnet auf 100 kg Salz:

	1870	gegen 1855	Mehr in 1870
I.	174,7	108,8	63,8
II.	146,57	74,5	72,07
III.	117,0	58,7	58,3
IV.	113,0	74,5	30,5

Freilich wurde 1870 mehr als doppelt so viel Salz zersetzt als 1855, und deshalb waren die absoluten Verluste doch noch recht groß.

In England ist die Gesetzgebung auf einem anderen, erfolgreicheren Wege vorgegangen. Das Gesetz vom Jahre 1863 (gewöhnlich als Lord Derby's Alkali Acte bezeichnet) schreibt den Fabrikanten durchaus nichts über die Apparate vor, deren sie sich bedienen sollen, macht ihnen aber zur Pflicht, höchstens 5 Proc. des ganzen entwickelten Salzsäuregases in die Atmosphäre entweichen zu lassen, und setzt eine obligatorische Registrirung und periodische Inspection aller Fabriken ein, welche Sulfat darstellen. Dabei wurde übrigens die damals noch wenig bekannte Erzeugung von Salzsäure bei dem nassen Kupferextractions-Verfahren, welche jetzt sehr bedeutende Dimensionen angenommen hat, ganz übersehen. Ein Zusatzgesetz vom Jahre 1874 schloß auch diese Fabrikation mit ein, und bestimmte zugleich, daß in einem Cubikfuß der aus der Fabrik in die Atmosphäre entweichenden Gase nicht über 0,2 engl. Gran Salzsäure enthalten sein soll; dies entspricht 0,464 g HCl pro Cubikmeter, oder etwa drei Zehnmillionstel dem Volum nach. Durch ein neues Gesetz von 1881 wurden dann eine Menge von anderen Gasen ebenfalls den Alkali-Inspectoren überwiesen. (Eine geschichtliche Betrachtung über diese Gesetze giebt der jetzige Generalinspector Fletcher im Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 120.)

Allgemeine Principien der Salzsäure-Condensation.

Nach dreijährigem Wirken zeigte Lord Derby's Acte schon, daß eine so gut wie vollständige Condensation der bei der Fabrikation des Glaubersalzes entweichenden Salzsäure nicht nur möglich, sondern sogar leicht ausführbar ist. Während der Regierungsinspector (Dr. Angus Smith) berechnet, daß unmittelbar vor der Annahme des Gesetzes beinahe ein Drittel aller entstehenden Salzsäure in die Luft entwich, zeigte sich schon am Ende des ersten Jahres die wirkliche Condensation im Durchschnitte = 98,72 Proc., der Verlust also 1,28 Proc. Im zweiten Jahre betrug die durchschnittliche Condensation 99,11, der Verlust 0,88; im dritten die Condensation 99,27, der Verlust 0,73. Dr. Smith macht freilich selbst darauf aufmerksam, daß, abgesehen von den unvermeidlichen

Ungenauigkeiten in den Untersuchungsmethoden, ein gewisser Betrag von Salzsäure immer entweicht, ohne daß man ihn in Rechnung ziehen kann, und daß somit die oben angegebenen Zahlen nicht auf absolute Genauigkeit Anspruch erheben können. Die Untersuchungsmethode, welche von den englischen Inspectoren angewendet wird, ist die, ein gewisses Quantum Luft aus dem Rohre oder Zugcanale anzusaugen, durch welchen die salzsäurehaltigen Gase aus dem Ofen entweichen, und darin den Betrag von Chlor zu bestimmen; ein gleiches Quantum wird aus dem Rohre angesaugt, welches aus dem Condensator nach dem Schornstein oder ins Freie führt, und durch Bestimmung des Chlors darin ermittelt, ob irgend welche Salzsäure, und wie viel, uncondensirt entweicht. Dabei müssen nothwendigerweise diejenigen Mengen Salzsäure unbeachtet bleiben, welche aus dem gerösteten Glaubersalz entweichen, wenn dasselbe aus dem Calcinirofen ausgezogen wird; indessen kann man mit Dr. Smith annehmen, daß der Verlust aus dieser Quelle nie 1 Proc. übersteigt. Er ließe sich ganz vermeiden, wenn man das Salz in gewölbte, mit dem Condensator communicirende Räume auszöge und darin völlig erkalten ließe. Daß und warum dieses Mittel in den englischen Sodafabriken nicht angewendet wird, haben wir auf S. 178 gesehen. Man kann auch ohne dieses das Entweichen von Säuredämpfen aus dem frischen Sulfat fast ganz vermeiden, wenn man den von mir schon oben erwähnten kleinen Kunstgriff anwendet, nämlich das glühend aus dem Ofen gezogene, stark rauchende Salz sofort mit einigen Schaufeln voll kalten Sulfats bedeckt.

Wenn übrigens, wie es häufig geschieht, so viel Schwefelsäure zur Zersetzung des Kochsalzes angewendet wird, daß sie überwiegt, so bestehen die aus der Salzmasse entweichenden Gase fast nur aus Schwefelsäure, und fielen früher nicht unter die Alkali-Acte. Eine andere Verlustquelle für Salzsäure ist die Undichtheit des Mauerwerkes in Muffelöfen, wodurch etwas Salzsäure, statt in den Condensator in den Schornstein gezogen werden kann; ja es soll früher vorgekommen sein, daß ein besonderer Canal angelegt war, durch welchen ein Theil der Zersetzungsgase absichtlich in den Schornstein, statt in den Condensator, abgeleitet wurde; es kam eben damals in England unter besonderen localen Verhältnissen noch immer vor, daß man die condensirte Säure ganz oder theilweise weglaufen lassen mußte, und daß mithin die Condensation eine Last, kein Vortheil war. Wenn die Inspectoren einen solchen Fall vermuthen (welcher übrigens nur bei Muffelöfen, nie bei Flammöfen eintreten kann), so lassen sie ein Loch in den Schornstein bohren und untersuchen die Luft darin auf Salzsäure; seit dem Inkrafttreten der Acte von 1874 geschieht dies übrigens ohnehin regelmäßig in allen Fabriken. Die fast allgemeine Einführung der „Ueberdrucköfen“ (S. 164 ff.) hat in England den Klagen in dieser Beziehung ein Ende gemacht. So viel bleibt aber feststehend, daß selbst die Sodafabriken, welche in den Berichten als mit „vollkommener Condensation“ figuriren, noch immer recht deutlich durch die Geruchsnerven wahrzunehmen sind. Freilich ist es oft schwer, durch den Geruch zu entscheiden, wie viel von dem Sodafabriken-Geruche auf Salzsäure, und wie viel auf schweflige Säure, Chlor und Schwefelwasserstoff kommt.

Wenn nun auch in Deutschland keine so speciellen gesetzlichen Vorschriften zur Verhütung unvollständiger Condensation bestehen wie in England, so liegt

es doch im entschiedensten Interesse aller Sodafabrikanten, einerseits allen Grund zu Klagen von Seiten der Adjacenten zu beseitigen, und andererseits so wenig als möglich von ihrer Salzsäure zu verlieren. Der enorme Fortschritt, den die englischen Sodafabriken im ersten Jahre der Alkali-Acte gemacht haben, zeigt es, wie leicht der in Rede stehende Zweck zu erreichen ist, wenn man das Princip der Condensation richtig versteht. Dasselbe läßt sich auf drei Bedingungen zurückführen: hinreichende Wassermenge, große Berührungsfläche und gute Abkühlung. Die Condensationseinrichtungen müssen wo möglich so construirt sein, daß die Zersetzungsgase nicht mehr Wasser zu vollständiger Condensation gebrauchen, als hinreicht, um noch starke Salzsäure zu geben, und dieses wird eben theils durch große Berührungsflächen (z. B. die Koks in den Koksthürmen), theils durch Luftkühlung erreicht. Namentlich die Wichtigkeit dieser letzten Bedingung stellte sich immer mehr und mehr heraus; Dr. Smith nannte die Abkühlung des Gases, bevor es in den Condensator tritt, „den Schlüssel zu jeder guten Condensation.“ Aeußere Wasserkühlung der Condensationsapparate jedoch, wie sie in Deutschland und Frankreich öfters gebräuchlich ist, wird wohl in keiner großen englischen Fabrik angewendet. Wünschenswerth ist es, daß der Condensationsapparat auch so einfach und so wenig reparaturbedürftig als möglich sei. Vermuthlich mit aus diesem Grunde werden in höchst wenigen englischen Sodafabriken Thonflaschen angewendet, deren Zahl bei den größeren Fabriken viele Hunderte betragen müßte; sie wenden statt deren große steinerne Tröge an; viele derselben aber begnügen sich mit Koksthürmen allein. Für möglichst vollständige Condensation, verbunden mit möglichster Verstärkung der Säure, scheint die Combination von Thonflaschen oder Steintrögen mit Koksthürmen das beste Mittel zu sein.

Es läßt sich nicht leugnen, daß viele Fabriken eine gute Condensation auch mit Vernachlässigung mancher sehr zu empfehlenden Vorsichtsmaßregeln erzielen. Ich kenne eine Reihe von Fabriken, in denen das Gas durch unterirdische Canäle, ohne alle Steintröge oder vorherige Abkühlung, direct in die Condensationsthürme geführt wird, und welche doch vollkommene oder nahezu vollkommene Condensation erreichen. Aber dann müssen die Thürme größeren Umfang und Höhe haben als sonst nöthig, wie wir a. f. S. sehen werden. Dies würde noch nicht so viel zu sagen haben, wenn es nicht damit in Verbindung stände, daß man dann weniger concentrirte und mehr verdünnte Säure erhält, welche letztere nur selten vollkommen verwerthet werden kann. Das ist auch der Grundfehler der jetzt zu beschreibenden eigenthümlichen Theorie.

Ganz im Gegensatz zu den von Angus Smith aus seiner alle englischen Fabriken umfassenden Praxis abgeleiteten und von fast allen Praktikern getheilten Ansicht über den Nutzen einer Vorkühlung der Gase und möglichster Abkühlung der Condensationsvorrichtungen selbst steht das von Schlösing aufgestellte und in seinem englischen Patente von 1878 (Nr. 673) niedergelegte Princip. Schlösing behauptet, daß die Abkühlung geradezu schädlich sei; sie beraube die in dem umgebenden Medium suspendirten Körper ihrer Dampfspannung, so daß sie nur in Folge des mechanischen Stromes auf langem Wege mit den Absorptionsmitteln in Berührung kämen, während bei höherer Temperatur und

entsprechender Dampfspannung die Absorption selbst eine continuirliche Strömung des flüchtigen Körpers nach den Absorptionsflächen bewirke.

Schlösing's Erfindung besteht nun darin, die Temperatur der Körper (worunter man eben immer nur die zu absorbirenden, also hier Chlorwasserstoff, verstehen muß) so hoch zu halten, daß sie eine gewisse Dampfspannung behalten; hierdurch werde die Absorption so befördert, daß man die Apparate erheblich vereinfachen und verkleinern könne. Die Temperatur der salzsäurehaltigen Gasmischung vor dem Eintritt in den Condensirthurm solle bedeutend über 100° sein und der Zufluß des Wassers so regulirt werden, daß die Temperatur im Innern des Thurmes auf 100° steige und das Wasser ebenfalls beinahe diese Temperatur annehme. Dennoch absorbire es so viel Salzsäure, daß das stabile Hydrat von 108° Siedepunkt, mit 18,5 Proc. HCl, entstehe. Die Thürme könnten 10, ja 20 mal kleiner sein, als dies jetzt der Fall sei, und dennoch entweiche, wie er meinte, nicht die geringste Spur Salzsäuregas.

Man hat in einer Sodafabrik bei Rouen das Verfahren von Schlösing versuchsweise eingeführt, aber sich genöthigt gesehen, auf den heißen Condensationsthurm noch alle die gewöhnlichen Condensationsvorrichtungen folgen zu lassen. Es ist dies auch sehr verständlich, und jedenfalls ist es natürlich ganz unmöglich, bei Schlösing's Verfahren eine stärkere Säure als die oben erwähnte von 18,5 Proc. HCl = 12° B. (oder höchstens 20 Proc. = 13° B.) zu machen, was es an und für sich für die Praxis unbrauchbar macht.

Ein richtiges Element ist allerdings bei seinem Vorschlage, wenn er auch in der von ihm gemachten Form unpraktisch ist, nicht zu verkennen, nämlich, daß die Condensation von Gasen aller Art in Form von wässerigen Lösungen jedenfalls leichter und schneller von statten geht, wenn die Gase schon so viel Wasser in Form von Dampf oder doch von feinst vertheiltem Nebel enthalten, daß gewissermaßen die Molekel des Gases (hier also HCl) unmittelbar neben Wassermolekeln liegen und daß diese beiden bei der Verdichtung, die aber schließlich doch durch Abkühlung erfolgen muß, unmittelbar auf einander einwirken können, ohne erst in Folge von Strömungen auf einem längeren Wege gewissermaßen einander aufsuchen zu müssen. Diese Bedingung wird aber z. B. durch ein mit wenig Wasser berieseltes „Vorthürmchen“ (s. u.), das zugleich sehr viel Schwefelsäure entfernt, ganz genügend erreicht. Immerhin erklärt sie es, wie so manche Fabrikanten selbst bei den heißen Hargreaves-Gasen (S. 231) sehr gute Resultate erreichen, obwohl sie diese Gase ohne äußere Abkühlung direct in die Koksthürme eintreten lassen. Aber sie erreichen dies, in geradem Gegensatz zu Schlösing's Behauptung, wonach man die ganze Condensation in einem heißen Miniaturthurme ausführen könne, nur dadurch, daß sie den Koksthürmen enorm große Weite und Höhe geben, so daß die Gase darin nur langsam aufsteigen und vollkommen Zeit haben, sich abzukühlen, ehe sie bis oben hin gelangen. Uebrigens kommt bei diesen Riesenthürmen im besten Falle nur eine Säure von etwa 26 Proc. HCl heraus (etwa 16 bis 17° Baumé), wie sie in England zur Chlorbereitung recht gut dienen kann, aber auf dem Continent nie angenommen werden würde. Der unterste Theil des Thurmes erfüllt dann in unvollkommener Weise die Functionen der später zu beschreibenden Steintröge,

in denen man die in dem Thurme condensirte Säure im Gegenstrom den heißen Gasen aussetzt. Man begreift ganz gut, daß in diesem untersten Theile aus der von oben herkommenden Säure viel Wasser verdampft wird, und daß das damit gesättigte Salzsäuregas weiter oben doch wieder, und zwar jetzt recht vollständig condensirt wird, aber eben nur, weil ihm ein so großer Raum und so lange Zeit dazu gegönnt ist. Ich glaube die richtigen Bedingungen der Condensation von Salzsäure dahin präcisiren zu können: man kühle das Gas anfangs nicht zu sehr ab, lasse es vielmehr noch in heißem Zustande mit so viel Wasser zusammentreffen, daß es dieses größtentheils verdampft, setze aber dann das Gemisch auf seinem weiteren Wege der bestmöglichen Kühlung aus, um nicht nur die Säure vollständig zurückzuhalten, sondern auch starke Säure zu bekommen.

Man kann durchaus nicht sagen, daß dieser Vorschlag, für den es mir nicht einfällt, eine Priorität in Anspruch zu nehmen, auch nur zur Zeit von Schlösing's Patent neu gewesen sei. So ist z. B. bei dem mehrere Jahre älteren Verfahren von Fryer (s. später) eine Sättigung der Gase mit Wasserdampf vor der Condensation vorgeschrieben. Wigg patentirte später (Engl. Pat. 5105, 1879) die Einführung von überhitztem Wasserdampf in den Sulfatofen selbst. Wir werden unten sehen, daß mein Vorschlag auch aus der von Hurter entwickelten Theorie der Salzsäure-Condensation gefolgert werden kann.

Theorie der Salzsäure-Condensation.

Die Theorie der Salzsäure-Condensatjon ist in mehreren äußerst beachtenswerthen Aufsätzen von F. Hurter behandelt worden. Die ersten beiden Aufsätze in Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 639 und 1887, p. 707) beschäftigen sich mit der allgemeinen Frage einer Vergleichung des Wirkungsgrades verschiedener Arten der Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen, und sei hieraus ein Auszug gegeben.

Um eine innige Berührung von Flüssigkeiten und Gasen hervorzubringen, muß stets eine gewisse mechanische Kraft aufgewendet werden. Um diese zu messen, und dann verschiedene Mittel zur Erreichung des Zweckes vergleichen zu können, muß man eine Maßeinheit einführen, da selbstredend der Betrag der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit im Verhältniß zu der Zahl von Molekeln des Gases stehen wird, die in einer bestimmten Zeit auf die Flüssigkeit treffen. Als „Contact-Einheit“ wählt Hurter die Zahl der Gasmolekel, die in einer Secunde auf ein Quadratmeter der Flüssigkeit treffen, wenn das Gas unter dem Drucke von einem Meter Wasser steht. Man kann also z. B. fünf Contact-Einheiten erhalten: a) aus 5 qm Berührungsfläche in einer Secunde und bei 1 m Druck, b) aus 1 qm Fläche in fünf Secunden und bei 1 m Druck, c) aus 1 qm Fläche in einer Secunde bei 5 m Gasdruck. In allen drei Flächen muß die Absorption die gleiche sein, und man kann daher den Wirkungsgrad eines Apparates durch die Anzahl von Contact-Einheiten messen, die er z. B. für ein Kilogrammmeter (kgm) liefert.

Man kann alle hierher gehörigen Apparate in drei Classen eintheilen, nämlich: 1. solche, bei denen in Blasen vertheiltes Gas durch die Flüssigkeit aufsteigt,

2. solche, bei denen die Flüssigkeit in Tropfenform durch das Gas hindurchfällt, 3. solche, bei denen feste Körper mit ausgedehnter Oberflächenentwickelung und Zwischenräumen mit der Flüssigkeit bedeckt sind, während sich das Gas in den Zwischenräumen befindet. Die Vergleichung dieser verschiedenen Formen ist sehr schwierig; Hurter beansprucht in seiner ersten Mittheilung nicht, die Frage gelöst zu haben, deutet aber an, daß Nr. 1 besser als Nr. 2 ist. Eine nähere Untersuchung giebt er nur für die erste Form. Hierbei ist die aufzuwendende mechanische Kraft sehr groß. Um 1 cbm Gas durch eine Wassersäule von 1 m durchzutreiben, muß man 998 kgm aufwenden, d. h. dieselbe Kraft, mit welcher man 1 kg Wasser fast 1000 m heben könnte. Wenn man bedenkt, daß bei technischen Processen jedes Cubikmeter Flüssigkeit häufig mit enormen Mengen von Gas (200 bis 20 000 cbm) behandelt werden muß, so kommen freilich sehr bedeutende mechanische Kräfte heraus. Der für diese Methode dienende Apparat besteht meist aus einem senkrechten Cylinder für die Flüssigkeit, an dessen Boden sich ein System von gelochten Röhren für das Gas befindet. Die Arbeit geschieht auf einem von drei Wegen: 1. durch Pressen des Gases durch die Flüssigkeit unter einem ein wenig größeren Drucke als dem, der der Flüssigkeitssäule entspricht; 2. durch Verbindung des oben geschlossenen Gefäßes mit einem Vacuum, so daß das Gas hindurchgesaugt wird; 3. durch Verschließen des Gefäßes mit einem belasteten Ventil, wobei man die Flüssigkeit unter viel höherem als ihrem eigenen Drucke behandeln kann.

Zunächst löste Hurter einige Vorfragen. Er fand durch Versuche, daß der Durchmesser der aus einer Oeffnung von bestimmter Größe heraustretenden Gasblasen immer derselbe war, gleichviel, welcher Flüssigkeitsdruck auch auf der Oeffnung ruhte, und welches auch die Natur des Gases selbst war, während Veränderungen in der chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeit in Folge einer Veränderung der Viscosität große Unterschiede in der Größe der Blasen zur Folge haben. Selbstredend dehnen sich die Blasen beim Aufsteigen aus, und zwar im Verhältniß zur Höhe der Flüssigkeitssäule. Ferner fand Hurter, daß sich die Blasen mit einer so gut wie vollkommen gleichförmigen Geschwindigkeit von 0,3 m pro Secunde aufwärts bewegen, und zwar ebenso bei langsamer Bewegung im Wasser, wie bei der stürmischen Bewegung in einem Weldon'schen Oxydationsthurme.

Hurter giebt nun Formeln für die Berechnung der Contacte bei den drei zuletzt erwähnten Apparatenformen, die ich hier weglasse, da er bei Anwendung derselben zu dem Resultate kommt, daß in allen drei Fällen die Zahl der Contacte fast genau dieselbe für gleiche Flüssigkeitshöhen ist. Aber ganz anders steht es mit der aufzuwendenden Kraft. Um z. B. 1. 1 cbm Gas durch 4 m Flüssigkeit hindurchzupressen, braucht man 3643 kgm, um es 2. hindurchzusaugen aber 4894 kgm, und 3. um es dabei unter einem Ueberdrucke von einer Atmosphäre zu halten 10 274 kgm. Das erste Verfahren ist also entschieden das billigste. Bei den Fällen 1 und 3 wächst die Wirkung mit Vergrößerung der Flüssigkeitshöhe, aber praktisch nimmt der Wirkungs**grad** dabei immer mehr ab. Namentlich aber bei Nr. 2 (dem Absaugen) verringert sich der Wirkungsgrad mit wachsender Höhe der Flüssigkeit sehr schnell; diese Methode sollte stets vermieden werden, wo man nicht durch die corrosive Natur der Gase gezwungen ist, seine Berührung

mit dem mechanischen Theile des Apparates zu vermeiden. Alle drei Methoden haben nach Hurter den Nachtheil, daß man dabei das Gegenstromprincip nicht leicht anwenden kann (ich sehe diese Schwierigkeit nicht ein; man muß nur eine Batterie von Gefäßen anwenden, um jenes Princip, wenn auch nicht theoretisch vollkommen, aber doch praktisch zu verwirklichen); sonst aber geben sie keiner anderen Methode etwas nach.

Hurter bespricht ferner verschiedene Wege der Vertheilung des Gases und kommt dabei zu folgenden Ergebnissen. Gelochte Doppelböden oder Rohrschlangen und dergleichen verhalten sich bei gleicher Zahl und Größe der Löcher ganz gleich; am Rande ausgezackte Doppelböden geben keine eigentliche Vertheilung in Blasen, sondern continuirliche Gasströme. Die Stellung des Einlaßrohres, ob seitlich oder central, ist unwesentlich. Bei ungenügender Gaszufuhr kommen nur durch einzelne der Löcher Blasen; bei genügender Gaszufuhr geben alle Löcher genau die gleiche Menge Gas, wenn der Vertheilungsapparat im Niveau ist; sonst geben die höheren Löcher mehr Gas; die dem Einlaßrohr nächsten Löcher geben nicht mehr Gas als die entferntesten, sobald einmal das Minimum erreicht ist, bei dem alle Löcher functioniren. Die Ausflußgeschwindigkeit eines Gases unter Wasser ist fast genau gleich derjenigen, die bei gleichem Drucke an freier Luft stattfinden würde. Um ein Gas wirklich genau zu vertheilen, darf man nicht, wie es oft geschieht, die Summe der Ausströmungsöffnungen gleich dem Querschnitt des Leitungsrohres machen, sondern muß, wie aus Obigem hervorgeht, ihre Zahl und Größe dem Minimum des in der Zeiteinheit einzuleitenden Gases anpassen.

Obiges kann aber durch die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeit ganz bedeutend abgeändert werden. Wenn man z. B. kaustische Laugen mit Feuergasen carbonisiren will, so kostet es fast doppelt so viel, die Gase durch 4 m als durch 2 m Flüssigkeit zu pumpen; im ersten Falle werden aber nur 60 Proc., im zweiten 40 Proc. des Gases ausgenutzt, und da das Gas selbst nichts kostet, also nur die Kosten des Pumpens zu berücksichtigen sind, so ist die Operation um so theurer, je tiefer die Flüssigkeitssäule ist. Wenn aber das Gas irgend etwas, wenn auch nur ein wenig, z. B. für mechanische Reinigung oder Waschen, kostet, so kommt der Ausnutzungsgrad desselben in Betracht, und die Rechnung stellt sich dann ganz anders, nämlich vortheilhafter für tiefere Säulen, bis zu einem dem Preise des Gases entsprechenden Grade. Wenn z. B. das Gas nur zu 1 d. (8 Pfg.) pro Cubikmeter gerechnet wird, so zeigt die Rechnung das günstigste Resultat bei einer Wassersäule von 2 m Höhe; kostet es aber 10 d. (80 Pfg.), so kommt das Optimum auf 5 m Höhe. Bei Gasen, die sehr unvollkommen ausgenutzt werden, wie z. B. die Luft im Weldon-Oxydator, wo Hurter nur 5 Proc. Ausnutzung annimmt, muß man so tiefe Säulen wie immer möglich anwenden. Leider hat man beim Pumpen von Gasen gegen großen Widerstand so bedeutende mechanische Verluste, daß man auch hier bald an der prakticablen Grenze ankommt.

Während die bisher besprochenen Arbeiten Hurter's sich mit dem allgemeinen Problem der Berührung von Flüssigkeiten mit Gasen befassen und mehr Anwendung auf andere in der Sodafabrikation vorkommende Fälle als auf den hier vorliegenden finden, beschäftigt sich ein weiterer Aufsatz (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 861) im Besonderen mit der Salzsäure-Condensation und bringt

eine Anzahl werthvoller Betrachtungen, Formeln und Tabellen, größtentheils basirend auf früheren physikalisch-chemischen Arbeiten von Hammerl, Berthelot, Roscoe und Dittmar, aber zum ersten Mal in einer praktisch brauchbaren Form ausgeführt. Hurter schickt voran, daß eine vollständige Theorie der Salzsäure-Condensation eine Antwort auf die Frage geben müßte: Welches ist die höchste Stärke der Säure, die man aus einem Gase von bekannter Zusammensetzung erhalten kann? Und was für Bedingungen muß man erfüllen, um Säure in dieser Stärke zu erhalten? Zur Aufstellung einer solchen Theorie fehlen aber noch viele experimentelle Daten, und man kann daher nur einige empirische Regeln aufstellen.

Nach Hammerl ist die specifische Wärme von wässeriger Salzsäure zwischen 1,05 und 1,16 specif. Gew. = 0,93. Aus Berthelot's Untersuchungen über die Lösungswärme von HCl in Wasser kann man für die bei der Lösung von x g HCl in 1 g Wasser entwickelten Gramm-Calorien die Formel ableiten: $477{,}5\,x - 157\,x^2$. Durch Combination beider Größen finden wir die Temperaturerhöhung bei der Absorption von x g HCl in 1 g Wasser, ausgedrückt in Celsiusgraden, $= 513\,x - 169\,x^2$. Statt diese Rechnung für jeden bestimmten Fall auszuführen, kann man folgende Tabelle anwenden, welche die bei der Bildung einer Säure von bestimmter Stärke frei werdenden Calorien und die dabei eintretende Temperaturerhöhung zeigt.

Tabelle I.

HCl Proc.	HCl g im Liter	Gramm-Calorien pro g Wasser	Temperatur-erhöhung	HCl Proc.	HCl g pro Liter	Gramm-Calorien pro g Wasser
5	53	24,8	26,6°	21	266	115,9
6	64	29,9	32,1	22	282	122,2
7	75	34,9	37,3	23	299	128,7
8	87	40,4	43,4	24	318	136,0
9	99	45,7	49,1	25	333	141,6
10	111	51,0	54,8	26	351	148,3
11	124	56,8	61,0	27	370	155,2
12	136	62,0	66,6	28	388	161,6
13	149	67,7	72,8	29	408	168,7
14	163	73,7	79,2	30	428	175,6
15	176	79,2	85,8	31	449	182,8
16	190	85,0	91,4	32	470	189,8
17	205	91,3	98,1	33	493	197,2
18	219	97,0	104,3	34	515	204,3
19	234	103,1	110,8	35	538	211,5
20	250	109,6	117,7	36	562	218,8

Man sieht hieraus enorme Wärmemenge, die bei der Lösung von HCl in Wasser entsteht. Schon bei Bildung einer Säure von 15 bis 16 Proc. HCl ist der Siedepunkt des Wassers erreicht, und bei 20 Proc. HCl deren eigener

Siedepunkt. Wenn also keine Wärme abgeleitet wird, so kann aus kaltem HCl und kaltem Wasser im Maximum nur eine Säure von 20 Proc. HCl entstehen.

Es ist leicht zu sehen, eine wie geringe Rolle dem gegenüber die Eigenwärme der Gase spielt. Nehmen wir z. B. für HCl eine in der Praxis wohl nie vorkommende Temperatur von 500° an, so bringt jedes g HCl $0,18 \times 500 = 90$ Cal. mit, und die Totalwärme wird sich in obiger Formel stellen: $477,5\,x + 90\,x - 157\,x^2$. Während kaltes HCl pro g 477 Cal. entwickelt, giebt HCl von 500° 567 Cal. oder nur 18 Procent mehr Wärme bei der Auflösung in Wasser. Mithin entsteht die Hauptmenge der Wärme erst bei der Berührung der Gase mit Wasser, und daher ist nach Hurter's Ansicht „unter gewissen Umständen“ die Vorkühlung der Gase ohne großen Nutzen. (Bei dieser Betrachtung Hurter's ist nicht zu übersehen, daß in der Praxis die Umstände immer viel günstiger für die Vorkühlung sind, als er hier angenommen hat. Selbst das Pfannengas enthält nach seinen eigenen Beobachtungen ca. 50 Proc. Luft [anderwärts gewiß meist weit mehr; vergl. unten bei „Griesheim“], und das Ofengas immer weit mehr, manchmal 99 Proc. Alle diese Luft ist aber auch heiß, und eine Vorkühlung derselben muß doch gewiß von Nutzen sein; statt der obigen 18 Proc. würde man also bei Pfannengas bis auf das Doppelte, bei Ofengas auf das Mehrfache kommen. Ferner zeigt sich gerade aus dem Folgenden, daß eine Vorkühlung sehr großen Nutzen hat, wenn dabei schon eine Verdichtung von flüssiger Säure stattfindet, wozu die Bedingungen so gut wie immer gegeben werden können. Hurter's Angabe über die relativ geringe Wirkung der Vorkühlung paßt also nur für den in der Praxis nie vorkommenden Fall, daß man mit zugleich wasser- und luftarmem HCl-Gas zu thun hat.)

Hurter giebt weiter eine höchst wichtige, großentheils aus Roscoe und Dittmar's Ergebnissen von ihm selbst construirte Tabelle über die Maximalspannung des Wasserdampfes bei Gegenwart von Salzsäure, ausgedrückt in Millimeter Quecksilberhöhe, für verschiedene Temperaturen. Wir sehen hieraus die größte Menge von Wasserdampf, die ein Gas enthalten kann, das daneben HCl von dem in der dritten Spalte gegebenen Minimal-Partialdruck enthält.

Tabelle II.

Temp. °C.	Maximalspannung des Wasserdampfes	Minimaldruck des HCl	Temp. °C.	Maximalspannung des Wasserdampfes	Minimaldruck des HCl
0	3,2	0,52	60	79	11,8
5	5,0	0,81	65	103	15,0
10	7,2	1,16	70	130	18,6
15	9,8	1,65	75	164	23,0
20	12,8	2,0	80	205	28,4
25	16,6	2,6	85	254	34,6
30	21,0	3,3	90	313	42,0
35	26,5	4,1	95	386	50,7
40	32,8	5,0	100	472	60,8
45	40,0	6,0	105	574	72,5
50	50,0	7,5	110	676	84,0
55	63,0	9,3			

Wir sehen hieraus, wie viel weniger Wasserdampf in einem salzsäurehaltigen Gase als in der Luft bestehen kann. Bei 100° ist z. B. die gewöhnliche Wasserdampfspannung 760 mm, nach der Tabelle nur 472 mm. Daraus erklärt sich die bekannte Erscheinung, daß beim Ausströmen von Salzsäuregas in feuchte Luft ein dichter Nebel entsteht, indem fast die Hälfte der Luftfeuchtigkeit sich in dieser Form niederschlagen muß. In der Praxis werden sogar die in der Tabelle gegebenen Maximalzahlen der Wasserdampfspannung nie erreicht, d. h. es schlägt sich oft noch mehr Flüssigkeit nieder, als man danach erwarten sollte, wie Hurter aus mehreren Analysen von Fabrikgasen zeigt; doch sind bei mit Feuchtigkeit gesättigten Gasen die Abweichungen nicht bedeutend.

Aus der Tabelle II kann man die Veränderungen ersehen, die eine mit Feuchtigkeit gesättigte Mischung von Salzsäuregas und Luft bei der Abkühlung erleidet, d. h. die Arbeit, welche von den Kühlvorrichtungen (Röhrenleitungen u. s. w.) geleistet wird. Wenn Wasserdampf und HCl sich zusammen verdichten, so wird, nach Tabelle I, sehr viel Wärme entwickelt, die ihrerseits durch Erhöhung der Temperatur wieder die Condensation verzögert. Daher erfordert die Abkühlung eines, Wasserdampf enthaltenden, HCl-Gases eine große Länge von Kühlröhren. Wenn sich z. B. aus dem Gemisch eine Salzsäure von 1,125 specif. Gew. condensirt, so entwickeln sich dabei pro Gramm Wasser oder 0,333 g HCl: $536 + 141,6 = 678$ Cal. Die bei der Verdichtung von einem Liter HCl entwickelte Wärme reicht beinahe aus, um die Temperatur von 10 000 Liter Gas um 1° zu erhöhen. Daher braucht man auch sehr lange Kühlleitungen, um gute Wirkung zu erzielen, was freilich den Koksthürmen und dergleichen einen großen Theil ihrer Arbeit abnimmt. Hurter zeigt an einem Beispiele, wo das Gas aus 800 kg Salz mit 10 Proc. Wassergehalt, behandelt mit Schwefelsäure von 1,66 specif. Gew., durch Steinzeugröhren von 108 m Länge auf 50° abgekühlt wurde, daß hierbei schon 56 Proc. der ganzen Condensation stattfand, wobei 96 Proc. des vorhandenen Wasserdampfes zur Condensation kamen; er zeigt auch, wie man dies durch die Tabellen für jeden speciellen Fall berechnen kann.

Wenn dem Gase viel Luft beigemengt ist, so wird natürlich viel weniger Wasserdampf durch bloße Vorkühlung condensirt. Bei Gas, welches viel Luft und wenig Wasserdampf enthält, hat daher die Vorkühlung weniger Nutzen, als bei einem wenig Luft und viel Wasserdampf enthaltenden Gase. Im ersteren Falle trifft also nach Hurter die Ansicht von Schlösing, im zweiten diejenige von Angus Smith mehr zu.

[Nach dieser Beweisführung von Hurter versteht man es, warum manche englischen „Praktiker", von denen übrigens wohl keiner von Schlösing gehört hatte, von der Vorkühlung nichts wissen wollen und statt deren das heiße Gas sofort in enorm große und entsprechend kostspielige Koksthürme leiten, deren unterster Theil als Kühlapparat dient und zugleich aus der von oben herkommenden Säure eine Menge Wasserdampf erzeugt; vergl. S. 253 und weiter unten. Ich habe bei meinen Besuchen gefunden, daß dies thatsächlich immer nur bei Muffelofengas oder Hargreaves-Gas ausgeführt wurde, wo also die Bedingung zutrifft, daß dem HCl sehr viel inertes Gas und sehr wenig Wasserdampf beigemengt ist. Dies stimmt also vollkommen mit der Hurter'schen

Theorie. Trotzdem halte ich das oben angedeutete und später durch Beschreibung der großen achteckigen Koksthürme näher erläuterte Verfahren für ganz falsch und glaube, daß jene englischen „Praktiker“ sehr gut gethan haben würden, sich um die auf dem Continent mit der Salzsäure-Condensation gemachten Erfahrungen zu kümmern. Sie hätten dann die heißen Gase zunächst in einen „Vorthurm“ geleitet, wo diese nur eben genug Wasser empfangen, um die Schwefelsäure zu condensiren und das Gas mit Wasserdampf zu sättigen. Dann käme eine lange Kühlung durch Röhren, Tröge, Bombonnes und dergleichen, in der natürlich schon eine Menge Säure condensirt wird und endlich ein verhältnißmäßig kleiner Koksthurm (oder Plattenthurm und dergleichen). Diese Anlage würde vielleicht halb mal so viel als die riesigen Koksthürme kosten, und dabei viel stärkere Säure ergeben, als ein direct für heißes Gas angewendeter Koksthurm geben kann. Man würde also rationellerweise die Bedingungen herstellen, in denen eine Vorkühlung nutzt. Wie wir übrigens oben (S. 258) gesehen haben, ist dies selbst bei wasserarmen Gasen der Fall, wenn sie viel Luft (bezw. überschüssigen Stickstoff, wie beim Hargreaves-Verfahren) enthalten, weil man dann den Gasen für jede Einheit HCl einen viel größeren Betrag von Wärme entziehen kann, als in dem von Hurter ausgerechneten extremen, in der Praxis nie vorkommenden Falle, wo man bei heißem, trockenem und luftfreiem Gase nur 18 Proc. der im Ganzen in Betracht kommenden Wärme durch Vorkühlung wegnehmen kann. Die Schlösing'sche Theorie kommt also für die Salzsäure-Condensation in Wirklichkeit bei keinem praktisch vorkommenden Falle zur Geltung, wenn man in rationeller Weise verfährt, d. h. das Gas mit Feuchtigkeit sättigt, wie ich es schon S. 254 vorgeschlagen habe, und wie es eine Menge von Fabrikanten auf rein empirischem Wege schon lange gefunden haben. Für alle praktischen Zwecke behält also Angus Smith Recht — ganz abgesehen davon, daß man nach Schlösing's Verfahren nur Säure von höchstens 20 Proc. HCl bekommt und dann unbedingt hinter seinem heißen Thurme noch einen kalten aufstellen muß!]

Ferner bespricht Hurter die Frage: „Welches ist die stärkste Säure, die man aus Gas von bestimmter Zusammensetzung unter gegebenen Bedingungen von Temperatur u. s. w. verdichten kann? Aus den von Roscoe und Dittmar gegebenen Daten leitet er folgende empirische Formel ab:

$$C = [0{,}3040 - 0{,}0016\,t]\; P^{0{,}150}.$$

C bedeutet die Gramme HCl, welche 1 g Wasser aufnimmt, wenn die Flüssigkeit die Temperatur t hat und der Partialdruck des Chlorwasserstoffs $= P$, ausgedrückt in Millimeter Quecksilber, ist. Zur Erleichterung der Rechnung giebt er die folgenden Tabellen.

Tabelle III.

Werthe von [0,3040 — 0,0016 t] für verschiedene Temperaturen.

t		t		t		t	
0°	0,304	30°	0,256	60°	0,208	90°	0,160
5	0,296	35	0,248	65	0,200	95	0,152
10	0,288	40	0,240	70	0,192	100	0,144
15	0,280	45	0,232	75	0,184	105	0,136
20	0,272	50	0,224	80	0,176	110	0,128
25	0,264	55	0,216	85	0,168		

Tabelle IV.

Werthe von $P^{0,150}$ bei einem Barometerstande von 760 mm für verschiedene Volumprocente von HCl in dem Gase.

Proc. HCl	$P^{0,150}$	Proc. HCl	$P^{0,150}$	Proc. HCl	$P^{0,150}$	Proc. HCl	$P^{0,150}$
5	1,726	30	2,257	55	2,473	80	2,615
10	1,915	35	2,311	60	2,505	85	2,639
15	2,035	40	2,357	65	2,535	90	2,662
20	2,124	45	2,400	70	2,564	95	2,684
25	2,197	50	2,438	75	2,590	100	2,705

Zwei Beispiele mögen die Anwendung dieser Tabellen verdeutlichen:

1. Wenn wir reines HCl beim Gefrierpunkte haben, wie viel wird Wasser bei gewöhnlichem Luftdruck davon absorbiren?

Aus Tab. III finden wir für 0° den Werth 0,304 und aus Tab. IV für HCl von 100 Proc. den Werth 2,705; also wird 1 g Wasser $0,304 \times 2,705 = 0,822$ g HCl absorbiren.

2. Wenn ein Gas mit 25 Vol.-Proc. HCl mit flüssiger Salzsäure bei 50° und gewöhnlichem Luftdruck in Berührung ist, wie stark wird die Säure schließlich werden, vorausgesetzt, daß die Temperatur constant gehalten wird?

Tab. III giebt für 50° : 0,224; Tab. IV für 25 Proc. : 2,197; also wird 1 g Wasser $0,224 \times 2,197 = 0,492$ g HCl absorbiren, was nach Tab. I nahezu eine 33 procentige Salzsäure giebt. Stärkere Säure kann man also aus Gas von 25 Vol.-Proc. HCl bei 50° und 760 mm Druck nicht condensiren.

Wenn der Barometerstand b von 760 mm abweicht, so muß man zu der ursprünglichen Formel zurückgehen, indem man hier $P = \frac{43,3\,b}{100}$ setzt, was den Partialdruck des HCl in Millimeter Quecksilber angiebt. Nimmt man hiervon den Logarithmus und multiplicirt diesen mit 0,15, so zeigt der Numerus den Werth $P^{0,15}$.

Eine weitere Frage ist die: „Welchen Betrag von Abkühlung erreicht man mit den angewendeten Apparaten?“ Diese Frage wird von Hurter ausschließlich für Steinthürme behandelt; auch kommt er hier keineswegs zu einem sicheren theoretischen Resultate. Nach seinen Versuchen wäre die Ausstrahlung von Steinplatten, wie sie für Koksthürme angewendet werden, viermal so groß, wie sie in den Büchern angegeben ist. Er berücksichtigt dabei aber nicht den Umstand, daß verschiedene Steinarten ganz verschiedene Werthe ergeben, und daß diese durch einen Ueberzug mit Theer und dergleichen wieder sehr stark abgeändert werden, abgesehen von dem Einflusse der mehr oder weniger freien Aufstellung der Thürme, der Luftströmungen u. s. w.

Ferner zeigt er, wie viel Wasser bei der Speisung der Thürme man abbrechen muß, um statt einer schwächeren Säure eine stärkere zu erhalten, wobei natürlich dann mehr HCl für den Waschthurm übrig bleibt. Er setzt übrigens voraus, daß man die Waschthurmsäure zur Speisung des ersten Thurmes verwendet; andererseits sagt er nichts von der in England häufigen und auf dem Continent allgemeinen Verstärkung der Thurmsäure durch Tröge oder Thonflaschen. Ich übergehe daher seine, für letzteren Fall doch nicht zutreffenden Rechnungen.

Schließlich giebt Hurter noch eine Formel für die Menge von HCl an, die ein inertes Gas beim Durchleiten durch Salzsäure von bestimmter Stärke wegführen kann. Man bekommt sie durch Umformung der a. S. 260 gegebenen Formel, nämlich =

$$P = \sqrt[0,15]{\frac{C}{0,3040 - 0,0016\,t}}.$$

Hier bedeutet P wieder den Partialdruck des HCl in dem inerten Gase, C die Menge des HCl in Gramm pro Cubikcentimeter Wasser; $\frac{P \times 100}{b}$ giebt die Volumprocente HCl, die das inerte Gas bei dem Barometerstande b wegführt. Beispiele für die Rechnung sind im Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 149 gegeben. (Diese Formel könnte z. B. auf den von Lunge und Naef gemachten Vorschlag zur Gewinnung eines Gemenges von HCl und Luft aus unreiner Salzsäure angewendet werden, der im achten Capitel erwähnt werden wird.)

Schon lange vor diesen Ausführungen Hurter's wußte man übrigens, daß es sich nicht nur um Ableitung der mit den Gasen schon ankommenden Wärme, sondern auch der um die durch die chemische Reaction von Chlorwasserstoffgas auf Wasser entstehenden Wärme handelt. Hierauf macht u. A. einer der tüchtigsten der englischen Inspectoren, Dr. Affleck, in dem amtlichen Berichte für 1885, S. 57, aufmerksam. Er spricht sich an dieser Stelle (ohne die Schlösing'sche Theorie zu erwähnen, die ihm, wie ich weiß, damals gar nicht bekannt war), sehr stark gegen die vorgängige Abkühlung der Gase aus, aber doch nur, weil sie wegen der erwähnten chemischen Reaction im Thurme selbst nichts nütze und die an seinem Wirkungsorte gebräuchlichen Leitungen aus Glasröhren durch Lecken und Bruch viel Unannehmlichkeiten verursachten. Man thue besser daran, sehr große und höchst sorgfältig gefüllte Koksthürme aufzustellen und das Gas direct in diese zu leiten, und zwar ohne Waschthürme

(s. später). Zum Belege für seine Ansicht führt er Folgendes an. In einer sehr gut geleiteten Fabrik seines Districtes seien zwei Deacon-Oefen mit einer 96 m langen Leitung von gläsernen Kühlröhren versehen, worauf Steinthürme von 50 Cubikfuß Inhalt pro wöchentlich zersetzte Tonne Salz folgen (A); zwei andere Deacon-Oefen gehen aber ohne Kühlröhren in einen Steinthurm von 66 Cubikfuß Inhalt pro Wochen-Tonne (B). Folgendes seien nun die Temperaturen und der Betrag des uncondensirten HCl:

	Fall A	Fall B
Temperatur beim Eintritt in die Kühlröhren	105°	—
" " " " den Koksthurm	$64^1/_2$°	118°
" " Austritt aus dem Koksthurm . . .	51°	64°
HCl im Austrittsgas, engl. Gran, pro Cubikfuß . .	0,42	0,36

Die Condensation sei demnach im Falle B mindestens ebenso gut wie bei A. Aber Affleck unterläßt anzuführen, ob nicht die Stärke der condensirten Säure im Falle B erheblich geringer als im Falle A gewesen ist. Daß dem so war, möchte man daraus schließen, daß die Temperatur des Gases beim Austritt aus dem Thurme B noch so hoch, wie beim Eintritt in den Thurm A war. Das käme dann wiederum auf den oben der Schlösing'schen (freilich an sich viel weiter gehenden) Theorie gemachten Einwurf heraus, daß man ohne Vorkühlung keine starke Säure machen kann. Diese Vorkühlung wird aber vermuthlich am besten durch Einspritz-Vorthürmchen und darauf folgende Tröge oder Thonflaschen bewirkt (s. u.).

Es muß hier noch ein Umstand hervorgehoben werden, der wohl meist nicht beachtet wird und meines Wissens bisher noch nirgends erwähnt worden ist, aber gerade sehr von hervorragenden Praktikern für wesentlich gehalten wird. Eine Vor-Condensation, bezw. Verstärkung der Salzsäure in ruhender Schicht, also in Trögen oder Bombonnes, ist selbst bei Anwendung von an sich zur Condensation genügend großen Koksthürmen oder analog wirkenden Apparaten dann fast unvermeidlich, wenn man besonders starke Säure machen will. Die unaufhörliche Bewegung der Säuretröpfchen in einem meist noch dazu heißen Luftstrome, wie sie am Fuße des Koksthurmes stattfindet, veranlaßt unter allen Umständen eine Abdunstung von HCl-Gas, das zwar weiter oben im Thurme wieder zur Verdichtung gelangt, wobei aber doch unten keine ganz starke Säure zu Stande kommt. Soll dies geschehen, so muß man die aus dem Koksthurme kommende Säure längere Zeit im ruhenden Zustande, also eben in Stein- oder Thon-Vorlagen, dem an HCl reichsten Gase aussetzen, wo es sich dann mit ihm sättigen kann. Man kann dann selbst aus Muffelofen-Gas eine Säure von 21 bis 22° B. (17 bis 18° D.) erhalten.

Die bei der Salzsäure-Condensation durch Abkühlung zu entfernende Wärme können wir für den Fall, daß nicht Feuergase mit beigemengt sind, also für das Pfannen- und Muffelofengas, auf Grund der S. 200 für den Sulfatofen aufgestellten Berechnung theoretisch angeben. Bei der Umwandlung von 117 kg NaCl in 142 kg Na_2SO_4 und 73 kg HCl fanden wir erforderlich zur Bildung und Erhitzung von 30 kg Wasserdampf auf 500° : 24 360 W.-E., zur Erhitzung von 73 kg HCl auf 400° : 5 548 W.-E. Hierzu müssen wir noch die Lösungswärme

Eine weitere Frage ist die: „Welchen Betrag von Abkühlung erreicht man mit den angewendeten Apparaten?“ Diese Frage wird von Hurter ausschließlich für Steinthürme behandelt; auch kommt er hier keineswegs zu einem sicheren theoretischen Resultate. Nach seinen Versuchen wäre die Ausstrahlung von Steinplatten, wie sie für Koksthürme angewendet werden, viermal so groß, wie sie in den Büchern angegeben ist. Er berücksichtigt dabei aber nicht den Umstand, daß verschiedene Steinarten ganz verschiedene Werthe ergeben, und daß diese durch einen Ueberzug mit Theer und dergleichen wieder sehr stark abgeändert werden, abgesehen von dem Einflusse der mehr oder weniger freien Aufstellung der Thürme, der Luftströmungen u. s. w.

Ferner zeigt er, wie viel Wasser bei der Speisung der Thürme man abbrechen muß, um statt einer schwächeren Säure eine stärkere zu erhalten, wobei natürlich dann mehr HCl für den Waschthurm übrig bleibt. Er setzt übrigens voraus, daß man die Waschthurmsäure zur Speisung des ersten Thurmes verwendet; andererseits sagt er nichts von der in England häufigen und auf dem Continent allgemeinen Verstärkung der Thurmsäure durch Tröge oder Thonflaschen. Ich übergehe daher seine, für letzteren Fall doch nicht zutreffenden Rechnungen.

Schließlich giebt Hurter noch eine Formel für die Menge von HCl an, die ein inertes Gas beim Durchleiten durch Salzsäure von bestimmter Stärke wegführen kann. Man bekommt sie durch Umformung der a. S. 260 gegebenen Formel, nämlich =

$$P = \sqrt[0{,}15]{\frac{C}{0{,}3040 - 0{,}0016\,t}}.$$

Hier bedeutet P wieder den Partialdruck des HCl in dem inerten Gase, C die Menge des HCl in Gramm pro Cubikcentimeter Wasser; $\frac{P \times 100}{b}$ giebt die Volumprocente HCl, die das inerte Gas bei dem Barometerstande b wegführt. Beispiele für die Rechnung sind im Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 149 gegeben. (Diese Formel könnte z. B. auf den von Lunge und Naef gemachten Vorschlag zur Gewinnung eines Gemenges von HCl und Luft aus unreiner Salzsäure angewendet werden, der im achten Capitel erwähnt werden wird.)

Schon lange vor diesen Ausführungen Hurter's wußte man übrigens, daß es sich nicht nur um Ableitung der mit den Gasen schon ankommenden Wärme, sondern auch der um die durch die chemische Reaction von Chlorwasserstoffgas auf Wasser entstehenden Wärme handelt. Hierauf macht u. A. einer der tüchtigsten der englischen Inspectoren, Dr. Affleck, in dem amtlichen Berichte für 1885, S. 57, aufmerksam. Er spricht sich an dieser Stelle (ohne die Schlösing'sche Theorie zu erwähnen, die ihm, wie ich weiß, damals gar nicht bekannt war), sehr stark gegen die vorgängige Abkühlung der Gase aus, aber doch nur, weil sie wegen der erwähnten chemischen Reaction im Thurme selbst nichts nütze und die an seinem Wirkungsorte gebräuchlichen Leitungen aus Glasröhren durch Lecken und Bruch viel Unannehmlichkeiten verursachten. Man thue besser daran, sehr große und höchst sorgfältig gefüllte Koksthürme aufzustellen und das Gas direct in diese zu leiten, und zwar ohne Waschthürme

(s. später). Zum Belege für seine Ansicht führt er Folgendes an. In einer sehr gut geleiteten Fabrik seines Districtes seien zwei Deacon-Oefen mit einer 96 m langen Leitung von gläsernen Kühlröhren versehen, worauf Steinthürme von 50 Cubikfuß Inhalt pro wöchentlich zersetzte Tonne Salz folgen (A); zwei andere Deacon-Oefen gehen aber ohne Kühlröhren in einen Steinthurm von 66 Cubikfuß Inhalt pro Wochen-Tonne (B). Folgendes seien nun die Temperaturen und der Betrag des uncondensirten HCl:

	Fall A	Fall B
Temperatur beim Eintritt in die Kühlröhren	105°	—
„ „ „ „ den Koksthurm	$64^{1}/_{2}$°	118°
„ „ Austritt aus dem Koksthurm . . .	51°	64°
HCl im Austrittsgas, engl. Gran, pro Cubikfuß . .	0,42	0,36

Die Condensation sei demnach im Falle B mindestens ebenso gut wie bei A. Aber Affleck unterläßt anzuführen, ob nicht die Stärke der condensirten Säure im Falle B erheblich geringer als im Falle A gewesen ist. Daß dem so war, möchte man daraus schließen, daß die Temperatur des Gases beim Austritt aus dem Thurme B noch so hoch, wie beim Eintritt in den Thurm A war. Das käme dann wiederum auf den oben der Schlösing'schen (freilich an sich viel weiter gehenden) Theorie gemachten Einwurf heraus, daß man ohne Vorkühlung keine starke Säure machen kann. Diese Vorkühlung wird aber vermuthlich am besten durch Einspritz-Vorthürmchen und darauf folgende Tröge oder Thonflaschen bewirkt (s. u.).

Es muß hier noch ein Umstand hervorgehoben werden, der wohl meist nicht beachtet wird und meines Wissens bisher noch nirgends erwähnt worden ist, aber gerade sehr von hervorragenden Praktikern für wesentlich gehalten wird. Eine Vor-Condensation, bezw. Verstärkung der Salzsäure in ruhender Schicht, also in Trögen oder Bombonnes, ist selbst bei Anwendung von an sich zur Condensation genügend großen Koksthürmen oder analog wirkenden Apparaten dann fast unvermeidlich, wenn man besonders starke Säure machen will. Die unaufhörliche Bewegung der Säuretröpfchen in einem meist noch dazu heißen Luftstrome, wie sie am Fuße des Koksthurmes stattfindet, veranlaßt unter allen Umständen eine Abdunstung von HCl-Gas, das zwar weiter oben im Thurme wieder zur Verdichtung gelangt, wobei aber doch unten keine ganz starke Säure zu Stande kommt. Soll dies geschehen, so muß man die aus dem Koksthurme kommende Säure längere Zeit im ruhenden Zustande, also eben in Stein- oder Thon-Vorlagen, dem an HCl reichsten Gase aussetzen, wo es sich dann mit ihm sättigen kann. Man kann dann selbst aus Muffelofen-Gas eine Säure von 21 bis 22° B. (17 bis 18° D.) erhalten.

Die bei der Salzsäure-Condensation durch Abkühlung zu entfernende Wärme können wir für den Fall, daß nicht Feuergase mit beigemengt sind, also für das Pfannen- und Muffelofengas, auf Grund der S. 200 für den Sulfatofen aufgestellten Berechnung theoretisch angeben. Bei der Umwandlung von 117 kg NaCl in 142 kg Na_2SO_4 und 73 kg HCl fanden wir erforderlich zur Bildung und Erhitzung von 30 kg Wasserdampf auf 500° : 24 360 W.-E., zur Erhitzung von 73 kg HCl auf 400° : 5 548 W.-E. Hierzu müssen wir noch die Lösungswärme

des letzteren mit rund 15 000 kg setzen, zusammen also rund 45 000 W.-E. für 73 kg HCl, oder fast 620 000 W.-E. für 1000 kg HCl. Das bedeutet für 1000 kg Salzsäure von

22^0 B. = 35,4	Proc. HCl	: 220 000	W.-E. (rund)
20^0 B. = 32,1	" "	: 200 000	" "
18^0 B. = 28,1	" "	: 175 000	" "

Dazu kommt dann noch ein (gegen obige Beträge allerdings unbedeutender) Betrag, entsprechend der bei der Entwickelung des Gases zur Ueberwindung des Luftdruckes geleisteten mechanischen Arbeit, der hier natürlich umgekehrt als Wärme-Entwickelung erscheinen muß (S. 201).

In einem späteren Aufsatze (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 226) geht Hurter eine genauere Betrachtung zunächst der zweiten der auf S. 254 erwähnten Classe von Apparaten durch, nämlich derer, wo ein Gas mit einer in feinste Tröpfchen (Staub, Dunst, spray) vertheilten Flüssigkeit behandelt wird, ein von Erfindern häufig angewendetes Verfahren. Dieses Verfahren ist nach ihm theoretisch und praktisch verfehlt. Zunächst schon deshalb, weil das Volum der Flüssigkeit stets ungemein viel geringer als das des Gases ist; im günstigsten Falle, beim Weldon'schen Braunstein-Regenerirungsverfahren, beträgt das Volum des Gases mindestens das 100fache, bei der Salzsäure-Condensation aus Sulfatschalen das 6- bis 800fache, aus Muffeln das 1000- bis 1300fache, aus Flammöfen das 1500fache u. s. w. Wenn wir also die Vertheilung des Gases in Blasen mit einer solchen der Flüssigkeit in Tröpfchen vergleichen, so finden wir, daß im günstigsten Falle, beim Weldon-Verfahren, die Tröpfchen einen zehnmal kleineren Durchmesser als Gasblasen haben müßten, um auf die gleiche Berührungs-Oberfläche in beiden Fällen zu kommen. Schon aus diesem Grunde stellt Hurter das Verfahren der Verstäubung des Wassers als viel schlechter als das der Vertheilung des Gases in Blasen hin.

(Dieses Argument scheint mir nicht stichhaltig. Der Durchmesser der Wasserstaub-Theilchen bei einem guten Zerstäuber ist sicher viel kleiner als $^1/_{10}$ von dem der kleinsten praktisch erhaltbaren Gasbläschen; allerdings fließen sehr viele der Wasserdunsttheilchen in größere Tropfen zusammen; das ist aber bei den Gasblasen noch in viel höherem Grade der Fall. Hieran muß ich auch nach Hurter's Widerspruch im Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 990 durchaus festhalten; einen Beweis für diesen Widerspruch hat er nicht geliefert.)

Hurter führt gegen das Verstäubungsverfahren weiter an, daß die Flüssigkeitströpfchen viel schneller zu Boden sinken, als das Gas in einer Flüssigkeit aufsteigt, und da man selbstverständlich (wozu Hurter überflüssiger Weise noch die Gastheorie von Krönig u. s. w. als Beweis heranzieht) die Wirkung der Berührungsfläche mit der Zeit der Berührung multipliciren muß, so stellt sich das Ergebniß sehr ungünstig für das Verstäubungsverfahren.

(Auch hier kann ich nicht mit Hurter gehen. Er stellt nämlich die von ihm empirisch gefundene Zeit des Aufsteigens von Gasblasen in einer Flüssigkeit, 0,3 m pro Secunde, in Vergleich mit der theoretischen Fallgeschwindigkeit des Wassers im leeren Raume. Dabei ist also im ersten Falle auf die Reibung

praktische Rücksicht genommen, im zweiten Falle nicht. Ein Wasserstaub fällt eben in der Luft nicht entfernt mit der theoretischen Geschwindigkeit zu Boden, sondern bleibt sehr lange schwebend, und alle Erfinder haben gerade hierauf das Hauptgewicht gelegt. Das hätte Hurter nicht übergehen sollen. Genau derselbe Einwurf gilt für Hurter's Berechnung der mechanischen, zur Zertheilung in Tröpfchen oder Bläschen erforderlichen Energie. Auch hier hat sein Widerspruch a. a. O. keinerlei Bedeutung.)

Schließlich bringt Hurter gegen das Verstäubungsverfahren einen Beleg aus der Praxis an, den wir, da seine mathematischen Beweisführungen an den oben bezeichneten Schwächen leiden, als den einzig giltigen betrachten können. Er erwähnt die (auch mir aus einer Fabrik direct bekannte) Thatsache, daß der Versuch, die Salpetergase aus den Bleikammergasen durch verstäubte Schwefelsäure zu absorbiren, vollkommen fehlgeschlagen ist; das Gas wurde nicht sichtbar afficirt und die Säure am Boden enthielt nur unbedeutend mehr Salpeter als die oben eingeführte. Auch verstopften sich die Verstäuber sehr bald und der Versuch wurde nach acht Tagen aufgegeben. — Aber selbst dieses Argument reicht nicht so weit, wie Hurter es will, der es unberechtigterweise verallgemeinert. Erstens giebt es heute viel bessere und namentlich Verstopfungen weniger ausgesetzte Verstäuber als früher; zweitens wird sich die schwere Schwefelsäure sicher eine ungleich kürzere Zeit in Dunstform schwebend erhalten, als etwa Wasser, und ein solcher Unterschied allein kann schon einen Erfolg in sein Gegentheil verkehren. Damit will ich meinerseits nicht gesagt haben, daß ich die Condensation durch Wasserstaub für principiell vortheilhafter als andere Methoden halte, sondern nur, daß dies bisher noch nicht bestimmt für alle Fälle widerlegt worden ist, und daß ich bisher die Möglichkeit, dieses System unter gewissen Umständen mit Vortheil anzuwenden, weder durch die Theorie noch durch die Praxis für ausgeschlossen ansehe.

Für weitaus die beste Classe von Condensationsapparaten hält Hurter die dritte, bei der das Gas in ausgiebiger Berührung mit der, über eine große Oberfläche ausgebreiteten Flüssigkeit gebracht wird, und als entschieden besten Repräsentanten dieser Classe stellt er den Koksthurm hin. Hier wird der Fall der Flüssigkeit durch Reibung an der rauhen Oberfläche der Koksstücke außerordentlich verzögert. Hurter glaubt, daß Wasser zwei bis drei Secunden braucht, um um ein 50 mm dickes Stück Koks herumzufließen, und daß ein Wassertheilchen 10 bis 15 Minuten braucht, um von der Spitze eines 12 m hohen Koksthurmes zu dessen Boden zu gelangen; doch gesteht er die Unsicherheit dieser Annahmen zu. Ebenso kann man unmöglich die Koksoberfläche in einem Thurme berechnen, doch kann man eine Minimalzahl dafür angeben. In einem Koksthurme werden 60 Proc. des Raumes durch die Koks selbst eingenommen, und die einzelnen Stücke werden jetzt, außer am Boden, nicht über 100 mm dick genommen. Berechnet man nun die Oberfläche von Kugeln von 100 mm Durchmesser und einem Inhalt von 60 Proc. des Thurmraumes, so findet man 10,8 Quadratfuß Oberfläche für 1 Cubikfuß Raum; also z. B. für einen Thurm von 7 × 7 × 40 Fuß (2,13 × 2,13 × 12,19 m) eine Fläche von 21168 Quadratfuß (= 1957 qm), die das Minimum der Koksoberfläche darstellt, aber jedenfalls kleiner als die

Wirklichkeit ist. Was ferner die Berührungszeit betrifft, so zeigt uns der Ausdruck $\frac{S}{Q}$ (wobei S die wie oben berechnete Berührungsfläche, Q das pro Secunde durch den Apparat streichende Gasvolumen bedeutet), welche Berührungsfläche jeder Volumeinheit des Gases pro Secunde dargeboten wird. Z. B. bei einer Geschwindigkeit des Gasstromes von 6 m wird in dem oben angenommenen Beispiele jedes Cubikmeter Gas $\frac{1957}{6} = 326$ qm Berührungsfläche pro Secunde vorfinden, vorausgesetzt (was allerdings bei den besten Koksthürmen nicht zutrifft! G. L.), daß der Gasstrom sich ganz gleichmäßig durch jeden Theil des Apparates fortbewegt. Dieselbe Formel gilt übrigens auch für die Berührung von Gasen mit festen Oberflächen.

Man darf natürlich nicht annehmen, daß die chemische Wirkung auf das Gas dem Bruche $\frac{S}{Q}$ direct proportional ist. Wenn man mit 500 qm Contactfläche auf je 1 cbm Gas pro Secunde 50 Proc. des absorbirbaren Theiles absorbirt hat, so werden weitere 500 qm nicht etwa die anderen 50 Proc., sondern viel weniger absorbiren.

Mit Hülfe der Formel $\frac{S}{Q}$ berechnet Hurter die Kraft, welche für verschiedene Systeme der Berührung von Gasen mit Flüssigkeiten nothwendig ist. Ich will hier seine Zahlen, da es sich nur um Verhältnißergebnisse handelt, ohne Umrechnung in Metermaß wiedergeben. Für einen Koksthurm von $7 \times 7 \times 40$ Fuß rechnet er eine Berührungsfläche von 1058,4 Quadratfuß pro Cubikfuß Gas und Secunde heraus. Wenn man das Gas in Blasen von $^1/_4$ Zoll Durchmesser zertheilt, so erhält man eine Berührungsfläche von 288 Quadratfuß pro Cubikfuß Gas und, um dies mit der Berührungsfläche des Koksthurmes gleich zu machen, müßte man den Contact $\frac{1058,4}{288} = 3,6$ Secunden dauern lassen. Hierzu muß man das Gas durch eine Flüssigkeitsschicht von 3,6 Fuß hindurchtreiben lassen, was beinahe 225 Fußpfund Arbeit erfordert. Da man für den Koksthurm höchstens $^1/_{100}$ des Volums Wasser vom Gase verwendet, so braucht man zur Hebung derselben höchstens 25 Fußpfund, d. h. 11 Proc. von der für die Durchpressung des Gases zu verwendenden Arbeit. Mithin stellt sich auch in dieser Beziehung der Koksthurm weit günstiger. Noch mehr Arbeit braucht man, um die Flüssigkeit in Tropfen zu zertheilen (wobei aber Hurter wieder übersieht, daß er die Geschwindigkeit der fallenden Tropfen viel zu groß angenommen hat, vergl. S. 264).

Ein besonderer Vorzug des Koksthurmes ist, daß der Koks einen Vorrath von Flüssigkeit zurückhält, der kleine Unregelmäßigkeiten in der Speisung mit Flüssigkeit und in der Zusammensetzung des Gases unschädlich macht (für größere Unregelmäßigkeiten, wie sie in der Praxis so häufig vorkommen, aber keineswegs ausreichen!). Nach Versuchen von Carey hält 1 Cubikfuß Koks zurück:

Nach	2 Minuten	Abtropfen	3,85 Pfund	Wasser,
„	15 „	„	3,30 „	„
„	60 „	„	2,80 „	„

Ueber die Vertheilung des Wassers in einem Koksthurme giebt Hurter a. a. O. Versuche an, die zeigen sollen, daß sich ein einzelner Wasserstrahl durch den Koks sehr gut ausbreitet bis zu einer Kreisfläche von 29 Zoll (= 0,74 m) Durchmesser, ich habe aber gezeigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 330), daß diese Versuche nicht derart angestellt waren, um brauchbare Schlüsse daraus ziehen zu können, und eine Widerlegung hiervon hat Hurter in seiner Erwiderung a. a. O. in Wirklichkeit gar nicht versucht.

Dem Einwurfe, daß die Zwischenräume zwischen den Koks zu groß und unregelmäßig seien und das Gas vorzugsweise in den weiteren Canälen aufsteige, wo es gerade verhältnißmäßig am wenigsten Wasser vorfindet, sucht Hurter dadurch zu begegnen, daß er sagt, diese Unregelmäßigkeiten gleichen sich gegenseitig aus und erzeugen Wirbel, die das Gas gut mischen. Das Gas vertheilt sich auf alle Canäle, auch die schmalsten Ritzen. Hier aber vergißt er wieder, die Reibung in Betracht zu ziehen, welche es bewirkt, daß bei zu engen Canälen, wie z. B. bei Sandverschlüssen, gar kein Gas hindurchgeht. Trotz Hurter's Einspruch bleibt es also dabei, daß im Koksthurme weit mehr Gas in den weiten, als in den engen Canälen aufsteigen und in den ersteren verhältnißmäßig weit weniger Berührungsfläche, als in den letzteren finden wird. Wenn trotzdem schließlich der Koksthurm wirklich als sehr gut functionirender Condensationsapparat anerkannt werden muß, so ist dies nur darum der Fall, weil bei der enormen Größe des gewöhnlichen Thurmes allerdings die Unvollkommenheiten der einzelnen Theile desselben zur Ausgleichung kommen. Diese Größe, die ja auch in Bezug auf die Ausgleichung kleinerer Unregelmäßigkeiten im Betriebe günstig einwirkt, hat aber doch wiederum den Nachtheil, daß sie sehr hohe Kosten, schwierige Fundamentirung und größeren Arbeitsaufwand für den Betrieb verursacht. Endlich ist immerhin auch der beste Koks keineswegs als ewig dauerndes Material anzusehen und wird allmälig ein Umpacken des Thurmes nothwendig, obwohl allerdings bei der Salzsäure die chemische Einwirkung lange nicht so wesentlich wie bei dem Gay-Lussacthurme ist (vergl. Bd. 1, S. 48).

Aus diesen Gründen dürfen die Bestrebungen, statt der enorm großen und theuren Koksthürme kleinere und billigere Apparate zur Salzsäurecondensation anzuwenden, keinenfalls so absprechend beurtheilt werden, wie es Hurter a. a. O. thut. Dies bezieht sich namentlich auf die „Plattenthürme", die in einem späteren Theile dieses Capitels beschrieben werden (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 528 ff.).

Wie wir aus Vorstehendem sehen, müssen wir Hurter für seine scharfsinnigen und mühsamen Arbeiten über die Theorie der Condensation außerordentlich dankbar sein, müssen jedoch in einigen wenigen Punkten von seinen Ansichten abweichen.

Gang der Gasentwickelung und Temperaturen.

Ueber den Gang der Gasentwickelung bei der Sulfatfabrikation und die Temperatur der Gase verdanke ich folgende Mittheilungen über eine speciell angestellte Versuchsreihe Herrn Director Stroof in Griesheim. Sie sind natürlich nur für die dort befindlichen Apparate giltig, die deshalb kurz beschrieben werden sollen, geben aber doch ein sehr gutes Bild des Vorganges bei normaler Arbeit, und will ich sie deshalb zu Berechnungen darüber benutzen.

Ein Theil der Sulfatöfen (A) ist für die Pfannengase mit Steintrögen, ein anderer (B) mit Thonflaschen versehen. Im Falle A gehen die Gase zweier, mit einem gemeinschaftlichen Muffelofen arbeitenden Pfannen zunächst in einen Vortrog, dann gemeinschaftlich durch Thonrohrleitungen und durch 12 Tröge in einen 30 m hohen Steinthurm. Die Tröge haben im Lichten 1,8 m im Quadrat, also jeder 3,24 qm und alle 12 zusammen 38,88 qm. Im zweiten Falle B besitzt jede Pfanne einen Vortrog, dann kommt eine große Thonflasche und von dieser ausgehend zwei Reihen von je 11 Thonflaschen, die durch 1 m hohe Bogenröhren mit einander verbunden sind (vergl. später). Hier vereinigen sich die beiden Gaskanäle in einer anderen Thonflasche und die Gase aus zwei solchen Pfannensträngen wieder in einer letzten Thonflasche, die wieder in den Steinthurm mündet. Die beiden Pfannen haben also zusammen 49 Thonflaschen. Der Durchmesser derselben beträgt im Niveau des Säurespiegels 0,75 m, also ist der Querschnitt einer Thonflasche 0,44 qm und derjenige aller 49 Flaschen : 21,56 qm. Sämmtliche Pfannen von sechs Oefen münden schließlich in denselben Thurm. — Das Ofengas der Muffelöfen geht erst durch Gußeisenrohre, dann durch Steinrohre und schließlich durch Thonrohre in einen Thurm, der immer für drei Oefen dient.

Die Beobachtungen der Temperatur und der Zusammensetzung der Gase in Volumprocenten während je einer Arbeitsperiode ergaben nun Folgendes[1]).

System A. Steintrogsystem.

In vier Stunden werden 700 kg 98 proc. Steinsalz verschafft, entsprechend 416,3 kg HCl = 254,4 cbm von 0° und 760 mm. Beginn der Operation $2^1/_2$ Uhr.

---

[1]) Leider kann ich nicht sagen, an welcher Stelle der Leitung die Beobachtungen gemacht wurden: bei den Pfannensträngen geschah dies jedenfalls kurz vor dem Eintritt in die Thonflaschen, bei den Ofensträngen wohl nach Abkühlung durch die Eisen- und Steinrohre. Diese Unsicherheit erstreckt sich nur auf die Temperatur.

Pfannenstrang				Muffelofenstrang			
Zeit	Temperatur	Vol.-Proc. HCl	Vol.-Proc. Sauerstoff	Zeit	Temperatur	Vol.-Proc. HCl	Vol.-Proc. Sauerstoff
2,30	80°	8,4	18,6	2,30	188°	1,0	21,0
2,45	75	18,2	16,8	2,45	188	1,0	20,8
3	70	2,8	20,4	3	188	1,6	20,8
3,15	67	1,8	20,4	3,15	188	1,0	20,8
3,30	70	29,8	14,2	3,30	195	2,0	20,4
3,45	71	21,2	16,0	3,45	198	1,4	20,6
4	70	15,8	17,0	4	196	1,4	21,0
4,15	66	16,4	17,0	4,15	196	0,4	20,6
4,30	74	23,8	15,4	4,30	196	0,4	20,8
4,45	72	22,2	16,0	4,45	194	1,0	21,0
5	76	2,6	20,4	5	194	1,4	20,4
5,15	82	8,2	18,8	5,15	193	1,0	21,0
5,30	78	4,4	20,0	5,30	194	1,6	20,8
5,45	73	11,4	18,0	5,45	200	1,4	21,0
6	67	4,6	19,8	6	198	1,4	20,6
6,15	72	6,2	19,4	6,15	197	1,6	20,6
6,30	85	7,6	19,0	6,30	195	1,4	20,6
	Mittel . .	11,73	18,07			1,26	20,75

Aus diesen Beobachtungen können wir Folgendes über die Zusammensetzung und Menge der durch den Apparat streichenden Gase ableiten. Nimmt man an, daß von den im Ganzen entwickelten 254,5 cbm HCl (bei 0° gedacht) zwei Drittel in der Pfanne und ein Drittel im Ofen fortgegangen sind, so entspricht dies für die Pfanne:

169,7 cbm HCl bei 0°
oder 216,3 „ „ „ 75°
1586,2 „ Luft „ „
1802,5 „ Gase „ „ in vier Stunden,

oder pro Secunde

0,015 cbm HCl,
0,110 „ Luft,
0,125 cbm Gase.

Für den Ofen:

84,8 cbm HCl bei 0°
oder 147,0 „ „ „ 200°
11520,0 „ Luft „ 200°
11667,0 „ Gase „ in vier Stunden,

und pro Secunde

0,01 cbm HCl,
0,80 „ Luft,
0,81 cbm Gase.

[illegible] [illegible]ſtem (eine Pfanne analyſirt).

[illegible] [illegible] kg Steinſalz, pro Pfanne 350 kg. Die [illegible] auch hier viertelſtündlich.

[illegible]			Ofenſtrang		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	Temperatur	Vol.-Proc. HCl	Vol.-Proc. Sauerſtoff
[illegible]	[illegible]	14,4	256	4,2	20,2
[illegible]	[illegible]	14,4	242	3,2	20,2
[illegible]	[illegible]	14,8	242	2,2	20,2
[illegible]	[illegible]	19,8	256	1,4	20,4
[illegible]	[illegible]	19,8	254	1,4	20,4
[illegible]	[illegible]	20,6	260	1,4	20,6
[illegible]	[illegible]	19,2	258	2,4	20,4
[illegible]	[illegible]	13,8	248	1,8	20,0
[illegible]	[illegible]	9,2	248	2,6	20,4
[illegible]	[illegible]	2,8	254	2,0	20,4
[illegible]	[illegible]	5,0	258	1,8	20,4
[illegible]	[illegible]	8,0	268	4,0	20,0
[illegible]	[illegible]	14,8	244	3,6	20,0
[illegible]	[illegible]	15,6	252	4,4	19,6
[illegible]	[illegible]	17,0	244	3,2	19,8
[illegible]	[illegible]	14,0		2,64	20,2

[illegible] der Geſammtſäure auf Pfanne und Ofen wie vorher [illegible] die Pfanne:

109,7 cbm HCl von 80°
235,3 „ Luft „ „
345,0 cbm Gaſe „ „ im Ganzen,

[illegible]

0,0085 cbm HCl,
0,0185 „ Luft,
0,0270 cbm Gaſe pro Secunde.

[illegible] (der zwei Pfannen bediente):

162,5 cbm HCl von 250°
5992,8 „ Luft „ „
6155,3 cbm Gaſe „ „ im Ganzen,

[illegible]

0,013 cbm HCl,
0,475 „ Luft,
0,488 cbm Gaſe pro Secunde.

Bei Betrachtung dieser Zahlen ist zu berücksichtigen, daß beim System A (Steintröge) die vereinigten Gase beider zu einem Ofen gehörigen Pfannen, bei B (Thonflaschen) die Gase nur einer Pfanne analysirt und (vermittelst der Sauerstoffbestimmung, aus der man die beigemengte Luft berechnen konnte) gemessen wurden. Da innerhalb 12 Stunden immer sechs Operationen pro Ofen gemacht werden, so umfassen die Analysen den Verlauf zweier Operationen. Wir entnehmen daraus zunächst, daß selbst in einer und derselben Fabrik, also vermuthlich doch bei möglichst gleichartiger Arbeitsweise, sehr große Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase vorkommen. Beim System A, wo beide Pfannen ihr Gas schon im Vortroge vereinigen, ist der Durchschnittsgehalt nur 11,73 Proc. HCl, gegenüber 31,8 Proc. beim System B; augenscheinlich waren bei A die Pfannenthüren öfter geöffnet worden und war wohl auch stärkerer Zug bei geschlossener Thür als bei B vorhanden. Die Analysen spiegeln es sehr deutlich wieder, wie bei frischer Beschickung eine große Menge HCl entwickelt wird (einmal bis 85 Proc. der Gase betragend), die gegen das Ende auf wenige Procente herabsinkt. Sehr bemerkenswerth ist es, daß trotz der erheblich größeren Verdünnung der Pfannengase bei dem Trogsystem A die Condensation in den Trögen weit besser als in den Thonflaschen bei B ist, d. h. daß weit mehr HCl von den letzteren noch in den Thurm gelangt, trotzdem die Kühlung, namentlich in Folge der 2×49 m langen Aufsatzbögen auf den, an und für sich doch gewiß die Wärme besser als Stein leitenden, dünnen Thonflaschen weit größer als bei den Trögen sein muß. Dies hängt augenscheinlich damit zusammen, daß bei den Trögen die Gesammt-Absorptionsfläche der Flüssigkeit 38,8 qm, bei den Thonflaschen aber nur 21,56 qm beträgt (S. 268). Die Temperaturen sind in beiden Fällen so gut wie gleich. Dies erweist also die Wichtigkeit einer recht großen Oberflächenberührung, über die man ohnehin nicht im Zweifel sein konnte.

Auffällig ist es, wie arm an HCl die Muffelgase an Salzsäure waren, nämlich von 4 Proc. im Maximum bis zu 0,4 Proc. herunter. Auch hier gab der eine Ofen doppelt so reiches Gas wie der andere.

Apparate der Salzsäure-Condensation.

Die Aufgabe der Salzsäure-Condensation wird sich verschieden stellen, je nachdem es darauf ankommt, sämmtliche Säure oder doch den größten Theil derselben bis auf die Verkaufsstärke zu bringen, oder nur darauf, dieselbe soweit concentrirt zu erhalten, als es für den eigenen Verbrauch nöthig ist, oder endlich nur darauf, ein Entweichen von nicht condensirtem Chlorwasserstoffgas in die Luft zu verhüten, aber ohne Rücksicht auf die Stärke der condensirten Säure, weil letztere doch zum Theil, vielleicht ganz, fortlaufen gelassen wird. Dieser letztere Fall kam früher nicht selten, kommt aber heute wohl kaum noch vor; der erste Fall endlich, wo die erzeugte Salzsäure ganz oder größtentheils in der Fabrik selbst weiter verbraucht wird, ist in den großen Industriecentren der häufigste.

Je nachdem nun der eine oder der andere der erwähnten Fälle in der betreffenden Fabrik zu berücksichtigen ist, wird man in der Wahl der Condensations-

durch schmiedeeiserne Röhren und später durch Steinzeugröhren, darauf in einen mit Scheidewand versehenen Steintrog, in dem sie durch eine Anzahl von hohen Bogenröhren aus Steinzeug („Hosenröhren“) aus einer Abtheilung in die andere übertreten, also gründlich gekühlt werden; hierauf kommt der achteckige Hauptkoksthurm aus Steinfliesen, der mit schwacher Säure aus dem hölzernen Waschthurm gespeist wird, diese Waschsäure pumpt man mittelst einer Ebonitpumpe auf den Steinthurm, wo sie in einer Anzahl mit einander gekuppelter Thonflaschen (statt eines Reservoirs) aufbewahrt wird. Man kommt übrigens nie über 18° B. (14° D.), was bei Mactearöfen wohl als Maximum gelten muß.

Die in Griesheim bestehende Condensationseinrichtung ist schon S. 268 beschrieben worden.

Rationeller ist es, falls mehrere Sulfatöfen vorhanden sind, die Anzahl der Condensationsthürme dadurch zu beschränken, daß man das Gas von zwei oder selbst mehr Pfannen gemeinschaftlich in einen, dasjenige der entsprechenden Oefen in einen anderen Thurm leitet. Selbstverständlich müssen die Thürme dem vergrößerten Gasvolumen entsprechend größer sein; man erreicht dadurch aber den Vortheil, daß man dann eine gleichmäßigere Wirkung der Thürme erzielen kann, als wenn z. B. jede Schale ihren eigenen Thurm hat. Im letzteren Falle wird kurz nach der Beschickung der Schale ein viel reicheres Gas in den Apparat strömen als später, wenn die Beschickung schon fast fertig ist; man sollte also anfangs viel mehr Wasser durch den Thurm laufen lassen als später, was aber kaum in richtiger Weise regulirt werden kann. Wenn dagegen zwei Schalen gemeinschaftlich in einen Thurm gehen, so wird man ihre Arbeitszeit so anordnen, daß, bei stündlichen Beschickungen, die eine Schale immer so genau wie möglich eine halbe Stunde hinter der anderen zurückbleibt; dann wird die Hauptgasentwickelung in der ersten Schale schon vorbei sein, wenn sie in der zweiten anfängt, und so fort. Es wird also ein viel gleichförmigeres Gasgemisch im Condensator vorhanden sein, und man wird sogar sehr bedeutend an Condensationsraum sparen können; denn da der Condensationsthurm immer groß genug sein muß, um das Maximum der entwickelten Salzsäure aufzunehmen und gehörig zu condensiren, bei zwei Schalen aber das Maximum der einen immer mit dem Minimum der anderen zusammentrifft, so wird man für beide gemeinschaftlich viel weniger als den doppelten Condensationsraum einer Schale brauchen. Uebrigens ist es gar nicht so leicht, das oben erwähnte Zeitintervall von einer halben Stunde immer einzuhalten; denn da die Leute an der Schale davon abhängig sind, ob diejenigen am Ofen ebenfalls zur richtigen Zeit fertig werden, und dieses letztere nicht so ganz regelmäßig zu erreichen ist, so entstehen leicht Conflicte, und man hat daher sorgfältig darauf zu sehen, daß die Arbeiter auch obige Vorschrift wirklich ausführen. Kopp (a. a. O. S. 614) schlägt sogar vor, vier Pfannen in einen Thurm zu leiten und Intervalle von je 15 Minuten in ihrer Beschickung zu lassen; man kann aber kühn behaupten, daß so genaue Arbeit nur auf dem Papiere, nicht in der Praxis durchzuführen ist. Dagegen auf dem Continent, wo jede Beschickung nicht, wie in England bei Flammöfen, nur eine Stunde, sondern drei Stunden und länger in der Pfanne bleibt, ist eine regelmäßige Abwechselung zwischen den Beschickungen schon viel leichter auszuführen.

Seltener als bei den Pfannen und Muffeln findet man die Anwendung eines gemeinschaftlichen Condensationsthurmes für zwei oder gar mehr Flammöfen, weil hier ohnehin ein viel regelmäßigerer Gasstrom vorhanden ist, nämlich das Feuergas, dem nur verhältnißmäßig wenig Salzsäuredampf beigemengt ist.

Alles Gesagte bezieht sich übrigens wesentlich auf Condensationsthürme; bei Anwendung von Thonvorlagen (Bombonnes) legt man ohnehin immer besondere Stränge für jede Pfanne und jede Muffel an.

Abkühlung der Gase. Leitungsröhren.

Wir haben schon gesehen, daß nach dem früher allgemeinen und auch heute noch meist verbreiteten Urtheile die Gase gut abgekühlt werden sollten, ehe sie in die Koksthürme, Thonvorlagen u. s. w. eintreten. Es wird diesen Apparaten natürlich um so mehr Arbeit abgenommen, je mehr die Gase schon vor ihrem Eintritte abgekühlt worden sind, und die Condensation erfolgt um so viel sicherer.

Bei einer rationell construirten Condensationsvorrichtung muß das Gas vor dem Koksthurm erst eine Strecke passiren, wo die Luft kühlend darauf wirken kann, und zwar sind dazu am geeignetsten Röhren aus verschiedenen Materialien, entweder für sich oder in Verbindung mit steinernen Trögen, welche eine große Kühlfläche darbieten. An manchen Orten findet sich eine große Kammer aus Mauerwerk, ohne Füllung mit Koks, zu demselben Zwecke. Auch die Thonvorlagen gehören hierher, und wirken, so benutzt, d. h. in Verbindung mit einem Koksthurme, ganz vortrefflich.

Am nächsten liegt die Anwendung der Röhren natürlich, wenn die Sulfatöfen sich in einiger Entfernung von den Koksthürmen befinden; sie werden auch wohl aus diesem Grunde zuweilen absichtlich so angelegt, selbst bis 100 m Abstand; wo der beschränkte Raum nicht eine lange horizontale Leitung gestattet, wird zuweilen das Gas in Thon- oder Glasröhren ein- oder mehrmal erst aufwärts und durch ein Doppelknie wieder abwärts geführt, und geht dann erst in den Thurm (vergl. später).

Einige directe Experimente über die abkühlende Wirkung der Thonröhren sind in dem dritten Berichte der englischen Soda-Inspection, S. 40, beschrieben. In Kurtz's Fabrik in St. Helens passiren die Gase aus der Pfanne und dem Muffelofen zusammen ein 30 cm weites Thonrohr. Die Temperatur dicht hinter dem Ofen fand sich = 170°; 1,87 m weiter 136,5° und 2,17 m weiter 110°; sie war also in einer Länge von 4 m um 60° gesunken. Nun trat das Gas in einen Steintrog von 6 cbm Inhalt ein, und verließ ihn mit einer Temperatur von 76,5°; nach einer weiteren Passage durch ein 15 m langes und 30 cm weites Thonrohr war seine Wärme 60°; die Condensation in dem Koksthurme war absolut vollständig. Allerdings war die Lufttemperatur während des Experimentes nur 6° C.

In einer anderen Fabrik sank die Temperatur während des Durchgangs durch 28,2 m Thonrohr von 162 auf 75,5°, und zwar, wie man aus den Einzelheiten sieht, schon nach den ersten 12 m auf 86,5°. In einer dritten Fabrik, gleichfalls mit vollständiger Condensation, zeigte das Gas dicht hinter der Pfanne

durch schmiedeeiserne Röhren und später durch Steinzeugröhren, darauf in einen mit Scheidewand versehenen Steintrog, in dem sie durch eine Anzahl von hohen Bogenröhren aus Steinzeug („Hosenröhren“) aus einer Abtheilung in die andere übertreten, also gründlich gekühlt werden; hierauf kommt der achteckige Hauptkoksthurm aus Steinfliesen, der mit schwacher Säure aus dem hölzernen Waschthurm gespeist wird, diese Waschsäure pumpt man mittelst einer Ebonitpumpe auf den Steinthurm, wo sie in einer Anzahl mit einander gekuppelter Thonflaschen (statt eines Reservoirs) aufbewahrt wird. Man kommt übrigens nie über 18° B. (14° D.), was bei Mactearöfen wohl als Maximum gelten muß.

Die in Griesheim bestehende Condensationseinrichtung ist schon S. 268 beschrieben worden.

Rationeller ist es, falls mehrere Sulfatöfen vorhanden sind, die Anzahl der Condensationsthürme dadurch zu beschränken, daß man das Gas von zwei oder selbst mehr Pfannen gemeinschaftlich in einen, dasjenige der entsprechenden Oefen in einen anderen Thurm leitet. Selbstverständlich müssen die Thürme dem vergrößerten Gasvolumen entsprechend größer sein; man erreicht dadurch aber den Vortheil, daß man dann eine gleichmäßigere Wirkung der Thürme erzielen kann, als wenn z. B. jede Schale ihren eigenen Thurm hat. Im letzteren Falle wird kurz nach der Beschickung der Schale ein viel reicheres Gas in den Apparat strömen als später, wenn die Beschickung schon fast fertig ist; man sollte also anfangs viel mehr Wasser durch den Thurm laufen lassen als später, was aber kaum in richtiger Weise regulirt werden kann. Wenn dagegen zwei Schalen gemeinschaftlich in einen Thurm gehen, so wird man ihre Arbeitszeit so anordnen, daß, bei stündlichen Beschickungen, die eine Schale immer so genau wie möglich eine halbe Stunde hinter der anderen zurückbleibt; dann wird die Hauptgasentwickelung in der ersten Schale schon vorbei sein, wenn sie in der zweiten anfängt, und so fort. Es wird also ein viel gleichförmigeres Gasgemisch im Condensator vorhanden sein, und man wird sogar sehr bedeutend an Condensationsraum sparen können; denn da der Condensationsthurm immer groß genug sein muß, um das Maximum der entwickelten Salzsäure aufzunehmen und gehörig zu condensiren, bei zwei Schalen aber das Maximum der einen immer mit dem Minimum der anderen zusammentrifft, so wird man für beide gemeinschaftlich viel weniger als den doppelten Condensationsraum einer Schale brauchen. Uebrigens ist es gar nicht so leicht, das oben erwähnte Zeitintervall von einer halben Stunde immer einzuhalten; denn da die Leute an der Schale davon abhängig sind, ob diejenigen am Ofen ebenfalls zur richtigen Zeit fertig werden, und dieses letztere nicht so ganz regelmäßig zu erreichen ist, so entstehen leicht Conflicte, und man hat daher sorgfältig darauf zu sehen, daß die Arbeiter auch obige Vorschrift wirklich ausführen. Kopp (a. a. O. S. 614) schlägt sogar vor, vier Pfannen in einen Thurm zu leiten und Intervalle von je 15 Minuten in ihrer Beschickung zu lassen; man kann aber kühn behaupten, daß so genaue Arbeit nur auf dem Papiere, nicht in der Praxis durchzuführen ist. Dagegen auf dem Continent, wo jede Beschickung nicht, wie in England bei Flammöfen, nur eine Stunde, sondern drei Stunden und länger in der Pfanne bleibt, ist eine regelmäßige Abwechselung zwischen den Beschickungen schon viel leichter auszuführen.

Seltener als bei den Pfannen und Muffeln findet man die Anwendung eines gemeinschaftlichen Condensationsthurmes für zwei oder gar mehr Flammöfen, weil hier ohnehin ein viel regelmäßigerer Gasstrom vorhanden ist, nämlich das Feuergas, dem nur verhältnißmäßig wenig Salzsäuredampf beigemengt ist.

Alles Gesagte bezieht sich übrigens wesentlich auf Condensationsthürme; bei Anwendung von Thonvorlagen (Bombonnes) legt man ohnehin immer besondere Stränge für jede Pfanne und jede Muffel an.

Abkühlung der Gase. Leitungsröhren.

Wir haben schon gesehen, daß nach dem früher allgemeinen und auch heute noch meist verbreiteten Urtheile die Gase gut abgekühlt werden sollten, ehe sie in die Koksthürme, Thonvorlagen u. s. w. eintreten. Es wird diesen Apparaten natürlich um so mehr Arbeit abgenommen, je mehr die Gase schon vor ihrem Eintritte abgekühlt worden sind, und die Condensation erfolgt um so viel sicherer.

Bei einer rationell construirten Condensationsvorrichtung muß das Gas vor dem Koksthurm erst eine Strecke passiren, wo die Luft kühlend darauf wirken kann, und zwar sind dazu am geeignetsten Röhren aus verschiedenen Materialien, entweder für sich oder in Verbindung mit steinernen Trögen, welche eine große Kühlfläche darbieten. An manchen Orten findet sich eine große Kammer aus Mauerwerk, ohne Füllung mit Koks, zu demselben Zwecke. Auch die Thonvorlagen gehören hierher, und wirken, so benutzt, d. h. in Verbindung mit einem Koksthurme, ganz vortrefflich.

Am nächsten liegt die Anwendung der Röhren natürlich, wenn die Sulfatöfen sich in einiger Entfernung von den Koksthürmen befinden; sie werden auch wohl aus diesem Grunde zuweilen absichtlich so angelegt, selbst bis 100 m Abstand; wo der beschränkte Raum nicht eine lange horizontale Leitung gestattet, wird zuweilen das Gas in Thon- oder Glasröhren ein- oder mehrmal erst aufwärts und durch ein Doppelknie wieder abwärts geführt, und geht dann erst in den Thurm (vergl. später).

Einige directe Experimente über die abkühlende Wirkung der Thonröhren sind in dem dritten Berichte der englischen Soda-Inspection, S. 40, beschrieben. In Kurtz's Fabrik in St. Helens passiren die Gase aus der Pfanne und dem Muffelofen zusammen ein 30 cm weites Thonrohr. Die Temperatur dicht hinter dem Ofen fand sich = 170°; 1,87 m weiter 136,5° und 2,17 m weiter 110°; sie war also in einer Länge von 4 m um 60° gesunken. Nun trat das Gas in einen Steintrog von 6 cbm Inhalt ein, und verließ ihn mit einer Temperatur von 76,5°; nach einer weiteren Passage durch ein 15 m langes und 30 cm weites Thonrohr war seine Wärme 60°; die Condensation in dem Koksthurme war absolut vollständig. Allerdings war die Lufttemperatur während des Experimentes nur 6° C.

In einer anderen Fabrik sank die Temperatur während des Durchgangs durch 28,2 m Thonrohr von 162 auf 75,5°, und zwar, wie man aus den Einzelheiten sieht, schon nach den ersten 12 m auf 86,5°. In einer dritten Fabrik, gleichfalls mit vollständiger Condensation, zeigte das Gas dicht hinter der Pfanne

123 bis 149°, und nach Durchstreichung einer 75 m langen Röhrenleitung 34 bis 41°.

Sehr lehrreich sind einige Beobachtungen über die abkühlende Wirkung verschiedener Arten der Gasleitung, die in dem vierten Berichte derselben Inspection, S. 53, enthalten sind. Alle drei untersuchten Leitungen gehörten zu Flammöfen, die erste bestand aus einem unterirdischen Mauercanal, 48 m lang, von 46 cbm Inhalt. Temperatur am Eintritt ungefähr 360°, am Austritt 300° C., also eine Abkühlung von $1^1/_4$° C. auf je 1 m Länge, oder von 10° auf je 7,6 cbm. Die zweite bestand aus einem oberirdischen, frei liegenden Ziegelcanal von 48 m Länge und 37 cbm Inhalt. Eintrittstemperatur 360°, Austrittstemperatur 88° C.; Abkühlung auf 1 m je 5,7° C., oder von 10° auf je 1,4 cbm. Die dritte bestand aus gußeisernen Röhren von 67 cm Weite und 39 m Länge = 15 cbm Inhalt. Eintrittstemperatur 360°, Austrittstemperatur 138°, Abkühlung 5,8° C. auf 1 m, oder 10° C. auf je 0,77 cbm. In späteren Berichten finden sich noch folgende Angaben über gußeiserne Röhren: Rohrlänge 36 m, Abkühlung von 360 auf 138°; Rohrlänge 31,5 m, Abkühlung von 470° (pyrometrisch gemessen) auf 138°. Von gläsernen Röhren, die mit obigen Materialien kaum concurriren und nur für Pfannengase angewendet werden, werden wir später zu reden haben.

Ein Vorschlag von J. Mather, comprimirte und dann auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlte Luft in das Gas einzuführen, um es durch seine Expansion abzukühlen, verspricht selbst nach Angus Smith, welcher ihn mittheilt, wenig Erfolg; er ist übrigens kaum je praktisch ausgeführt worden. Bekanntlich ist die Erzeugung von Kälte durch Expansion von vorher comprimirter und abgekühlter Luft eine durchaus nicht ganz billige Operation; und in diesem Falle kommt noch dazu, daß das Volum der zu condensirenden Gase dadurch ungemein vergrößert und ihre Condensation dadurch wohl um ebenso viel schwerer wird, als die Abkühlung darauf erleichternd wirkt. Eine Skizze des Apparates findet sich in dem 11. Jahresberichte der englischen Fabrik-Inspection, S. 39, Tafel 8.

Leitungsröhren für das Gas werden meist von conischer Gestalt gemacht, wobei ein Rohr immer in das andere hineinragt und Kitt in die Fuge eingestemmt wird (Fig. 92). Der Grad der Zuspitzung ist folgender: Röhren von 1,35 m Länge erweitern sich von 37 cm lichter Weite an einem Ende auf 45 cm am anderen. Röhren dieser Form können nicht durch Pressen angefertigt, sondern müssen mit der Hand geformt werden und kommen dadurch theurer zu stehen. Viele wählen daher die in Fig. 93 gezeichnete Form von Röhren mit Muffen: Verbindungen, die sehr viel leichter und billiger anzufertigen sind. Als Dichtungsmittel für die Fugen dient der schon beschriebene, durch Zusammenkneten von Steinkohlentheer und fein gemahlenem Chamottethon hergestellte Kitt. Leinöl-Mennig-Kitt wird ebenfalls manchmal zu diesem Zwecke angewendet, ist jedoch nicht nur theurer, sondern auch weniger zweckmäßig; beide werden in gleicher Weise in die Fugen eingestemmt.

Die Dimensionen der Röhren kann man folgendermaßen bestimmen. Für einen Sulfat-Muffelofen von 7 Tonnen Tagesproduction reicht eine lichte Weite des Gasrohres von 37 cm aus, und zwar gemeinschaftlich für Pfannen-

und Ofensäure. Manche Fabriken nehmen sogar nur 30 cm Weite; doch sind 37 cm aus Rücksicht auf schnellere Ableitung der Gase vorzuziehen. Für das Gas von der Pfanne (oder nach gehöriger Abkühlung auch von der Muffel) allein genügt eine Lichtweite von 25 bis 26 cm. Wenn man dann die Gase zweier Pfannen und Oefen gemeinschaftlich fortleitet, muß man ein Rohr von 53 cm im Lichten anwenden. Die Länge der Rohrstücke wird man so groß nehmen, als es die Röhrenpresse überhaupt gestattet, um so wenig Fugen als möglich zu haben. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß man die Unterstützung der Röhren so anordnen muß, daß die Fugen für etwaiges Nachstemmen ringsum zugänglich bleiben, und daß die condensirte Säure in der Zeichnung von rechts nach links läuft, also die Muffe immer höher liegen, wenn man nicht ganz horizontal zu gehen gezwungen ist. Schief liegende Röhrenstränge müssen durch zwei ihnen entlang laufende Balken oder in anderer beliebiger Weise unterstützt werden, was in den Zeichnungen nicht angedeutet ist.

Fig. 92.

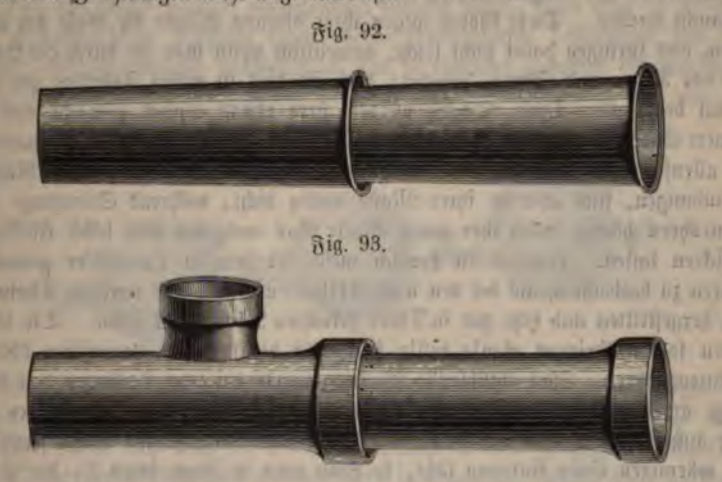


Fig. 93.

Steinzeug oder Chamottethon sind das gewöhnliche, aber keineswegs das einzige Material, das zu Leitungsröhren für salzsaures Gas verwendet wird. Für das Pfannengas sind sie allerdings weitaus das gewöhnlichste; aber es gilt hier dasselbe, wie bei den Thonvorlagen, nämlich daß es sehr schwer ist, gute Röhren zu bekommen, welche den Temperaturwechseln zugleich mit den sauren Gasen widerstehen. Daß dies meist an der Fabrikation liegt, wird dadurch bewiesen, daß die von der Allhusen'schen Fabrik in Gateshead-on-Tyne zunächst für ihren eigenen Verbrauch an Ort und Stelle angefertigten Röhren, trotz des doppelten Preises, von den Nachbarfabriken gekauft wurden, statt der von anderen Chamotte-Fabrikanten dargestellten. Diese Röhren sind mit der Hand aus Chamottemasse geformt und ohne Glasur gebrannt, und werden vor dem Gebrauche mindestens zwei Tage in Theer gekocht. Die sonst gewöhnlichen Leitungsröhren sind auch meist aus feuerfestem Thon angefertigt, aber mit Maschinen gepreßt. Am besten werden sie immer unglasirt genommen und in Theer gekocht, weil sie dann sowohl der Säure als dem Springen besser widerstehen, als glasirte Röhren, welche man

nicht in Theer kochen kann; aber wie schon gesagt, springen sie trotzdem noch immer sehr häufig. In Lancashire wendet man oft Röhren aus einer gemeinen Steinzeugmasse an, ähnlich wie sie zu Wasserableitungsröhren gebraucht wird. Von den Außiger Thonwaaren haben wir schon früher gesprochen. Durch besonders gute Haltbarkeit gegen Springen sollen sich die Röhren von Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau und von Boeing in Bad Nauheim auszeichnen.

Sehr gut, aber freilich am theuersten, sind in England die von Doulton und Watts in London aus einer sorgfältig gemischten Steinzeugmasse dargestellten Röhren. Diese letzteren sind bedeutend dünner, bei größerer Länge, als die gewöhnlichen Thonröhren, und kühlen daher das Gas sehr gut; dabei halten sie sich sehr gut. Für noch besser hielt man längere Zeit die gläsernen Röhren, die nach dem Vorschlage von Alfred Fletscher (Hauptinspector der Sodafabriken) in Lancashire vor einigen Jahren eingeführt wurden, aber jetzt nicht mehr viel gebraucht werden. Diese kühlen wegen ihrer dünnen Wände die Gase am allerbesten, und springen dabei nicht leicht, namentlich wenn man sie durch ein Schutzdach vor Regen und Schnee bewahrt; doch ist dies in vielen Fabriken gar nicht einmal der Fall. Diese Röhren werden stets etwas conisch gemacht und das dünnere Ende der einen in das dickere der anderen eingesteckt; sie können natürlich nur allenfalls bei schlechter Verkittung an den Fugen lecken, wie alle Röhrenverbindungen, sind aber in ihrer Masse völlig dicht, während Steinzeug- oder Thonröhren häufig durch ihre ganze Masse Gas ausgeben oder selbst Flüssigkeit aussickern lassen. Letzteres ist freilich mehr bei den in Lancashire gemachten Röhren zu beobachten, als bei den nach Allhusen's Art aus porösem Chamottethon hergestellten und sehr gut in Theer gekochten Röhren am Tyne. Die Glasröhren sollen übrigens ebenso billig sein, als die sonst in Lancashire üblichen Steinzeugröhren. Ihre abkühlende Wirkung wurde bei zwei Strängen von 90 m Länge an dem heißeren Ende = 155°, an dem kälteren = 57° gefunden, bei einer äußeren Lufttemperatur von 7°. Wenn man einen feinen Wasserstrahl an dem wärmeren Ende eintreten läßt, so kann man in ihnen schon $^2/_3$ der Säure verdichten. Sie werden meist nur für Pfannengas angewendet, und sollen besser als alle Thonröhren halten, müssen aber freilich sehr gut unterstützt werden.

Später ist man von den gläsernen Röhren wieder meist abgekommen, angeblich weil sie von den Glashütten nicht mehr in so guter Qualität wie früher geliefert werden; am besten bewähren sie sich noch für die Abkühlung der Gase im Deacon'schen Chlorverfahren, wo die Luft in ihnen unter geringerem Drucke als außen steht. Doch sagt noch der englische amtliche Bericht für 1887 (S. 50 unten), daß im vierten Districte bemerkenswerth gute Ergebnisse theils durch die immer weiter greifende Einführung der Ueberdrucköfen (S. 164), theils durch die Ersetzung der unterirdischen Salzsäuregasleitungen durch überirdische Glasrohrleitungen erreicht worden seien. Besonders rühmen hörte ich die Röhren aus der Fabrik von Pilkington in Widnes, wo auf deren Kühlung ganz besondere Sorgfalt verwendet werden soll.

Im englischen amtlichen Berichte für 1884, S. 84, ist eine Fabrik erwähnt, die für ihre 10 Sulfatöfen (wovon neun Deacon'sche Ueberdrucköfen) nicht

weniger als 2170 Fuß = 661 m senkrechte (auf- und absteigende) Glaskühlröhren besitzt. Man hat dort folgende Temperaturen des Gases beobachtet:

Beim Eintritt in die Glasröhren 133°,
„ „ „ „ Koksthürme 62°,
„ Austritt aus den Koksthürmen 47°.

Im Berichte für 1885 (S. 57) findet sich folgende Angabe, auf die schon oben, S. 263, hingedeutet worden war, bezüglich auf eine Leitung von 96 m Glasröhren von 30 cm Weite:

Temperatur beim Eintritt in die Röhren 105°,
„ „ „ „ den Koksthurm 64°,
„ „ Austritt aus dem Koksthurm 51°.

Daß das Glas wirklich ausgezeichnet kühlend wirkt, kann man in verschiedenen amerikanischen Fabriken sehen, deren Condensation (allerdings nur für Cylinder-Sulfatapparate) ausschließlich aus in einander gesteckten Glasvorlagen von je etwa 50 Liter Inhalt besteht, wie in Fig. 94 angedeutet, die also als

Fig. 94.



Oberflächen-Condensatoren wirken. Das Wasser wird darin von Zeit zu Zeit durch einen von oben kommenden Strom erneuert. Eine solche, etwas schief abfallende Reihe von etwa 20 Vorlagen mündet in eine größere Thonvorlage, aus der eine zweite Reihe von Glasvorlagen in demselben Winkel schief aufsteigt. Diese sehr roh aussehende und natürlich nur für sehr langsamen Betrieb geeignete Einrichtung soll immerhin starke Säure liefern und angeblich nichts fortgehen lassen; das letztere möchte ich jedenfalls sehr bezweifeln.

Sehr gebräuchlich ist es, einige der wagerechten Röhren der Länge nach durchschnitten anzuwenden, so daß man die obere Hälfte abnehmen kann; natürlich kittet man diese Hälften für den Gebrauch zusammen. Wenn man etwa alle 3 m eine solche durchschnittene Röhre anwendet, so wird das Reinigen des Stranges von darin abgesetzten Stoffen, das doch öfters stattfinden muß, sehr erleichtert.

Der ganze Röhrenstrang wird stets so angelegt (und dies gilt für die Gasleitung der Oefen ebenso wie für die der Pfannen), daß man ihn zunächst hinreichend hoch hinauf senkrecht führt, um dann fortwährenden Fall bis in den ersten Verdichtungstrog oder die erste Thonflasche oder beim Fehlen derselben bis zum Koksthurm zu haben. Dies geschieht, damit die sich condensirende Säure nicht in die Pfanne oder den Ofen zurückläuft.



Fig. 98.

Fig. 96 (a. S. 281), oder in einem Steinblock ausgehöhlte Tröge mit Steindeckel, wie in Fig. 97.

Wenn man aus localen Rücksichten die Thürme bedeutend näher, als etwa 30 m an die Oefen verlegt, so hilft man sich dadurch, daß man den Leitungsröhren zunächst von der Schale, resp. dem Ofen aus etwas Fall giebt, damit condensirte Säure nicht zurückfließt, dann aber sie z. B. 15 m vertical aufsteigen und dieselbe Höhe wieder hinuntersteigen läßt, um sie schließlich in den Thurm ꝛc. zu führen; an dem unteren Knie muß ein Ablauf für etwa condensirte (sehr unreine) Säure sein. Diese Einrichtung trifft man sowohl bei irdenen Pfannengasröhren, als auch bei eisernen, steinernen oder gemauerten Leitungen für Ofengas. Sie wird namentlich bei Newall und Bowman's Einspritzverfahren angewendet (vergl. später). Am meisten findet sich diese Verlängerung der kühlenden Röhrenfläche für das sehr heiße Gas bei dem Hargreaves'schen Sulfatprocesse, und zwar mit sehr großer Vervielfältigung der Röhren nicht nur der Länge nach, sondern auch dadurch, daß man das Gas in einen langen Trog treten läßt, aus dem eine ganze Anzahl Röhren neben einander, zuweilen auch auf- und absteigend, das Gas in einen anderen langen Trog leiten. Letzterer communicirt endlich mit dem Koksthurme. Selbst für gewöhnliches Sulfatgas ist diese Einrichtung in einer oder der anderen Fabrik zu finden.

Auch directes Einlegen von Leitungsröhren in Kaltwassertröge ist versucht worden, und man hat darin z. B. auf 7,2 m Länge das Ofengas von 250 auf 180° abkühlen können, jedenfalls mit Aufwand von viel Wasser, und weniger billig als durch Luftkühlung. Eine Weiterführung dieses Princips ist in dem Apparate von Fryer gegeben, der aber schon einen eigentlichen Condensator vorstellt und deshalb später genauer beschrieben werden soll.

Eine ganz eigenthümliche Art der Vorkühlung von Salzsäuregasen beschreibt das Salzbergwerk Neu-Staßfurt (Deutsch. Pat. 55461). Man leitet, um die 200 bis 300° warmen Gase auf 100 bis 150° abzukühlen, dieselben durch Thurm oder Canal, in dem sie mit möglichst viel Wärme absorbirenden festen Salzen in Berührung kommen, die von der Salzsäure nicht zersetzt werden, am besten krystallwasserhaltige Salze, die dabei unter Bindung von viel Wärme schmelzen. Man verwendet hierzu Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Chlorstrontium. Das flüssige Salz fließt unter hydraulischem Abschlusse durch ein U-Rohr ab, das gegen Abkühlung geschützt werden muß, damit das Salz nicht dort, sondern erst außen erstarrt, worauf es wieder brauchbar ist. Der Kühlapparat muß so heiß gehen, daß sich dort keine flüssige Salzsäure bilden und mit dem Chlorcalcium ꝛc. ausfließen kann.

Steintröge.

Es ist schon oben angeführt worden, daß, als man zuerst die Condensation des salzsauren Gases zu bewerkstelligen suchte, man dasselbe durch Tröge leitete, in denen Wasser vorhanden war, über dessen Oberfläche das Gas hinstrich. Um irgendwie erheblichere Mengen Salzsäure auf diese Weise vollständig zu condensiren, braucht man eine sehr große Oberfläche von Wasser in den Trögen,

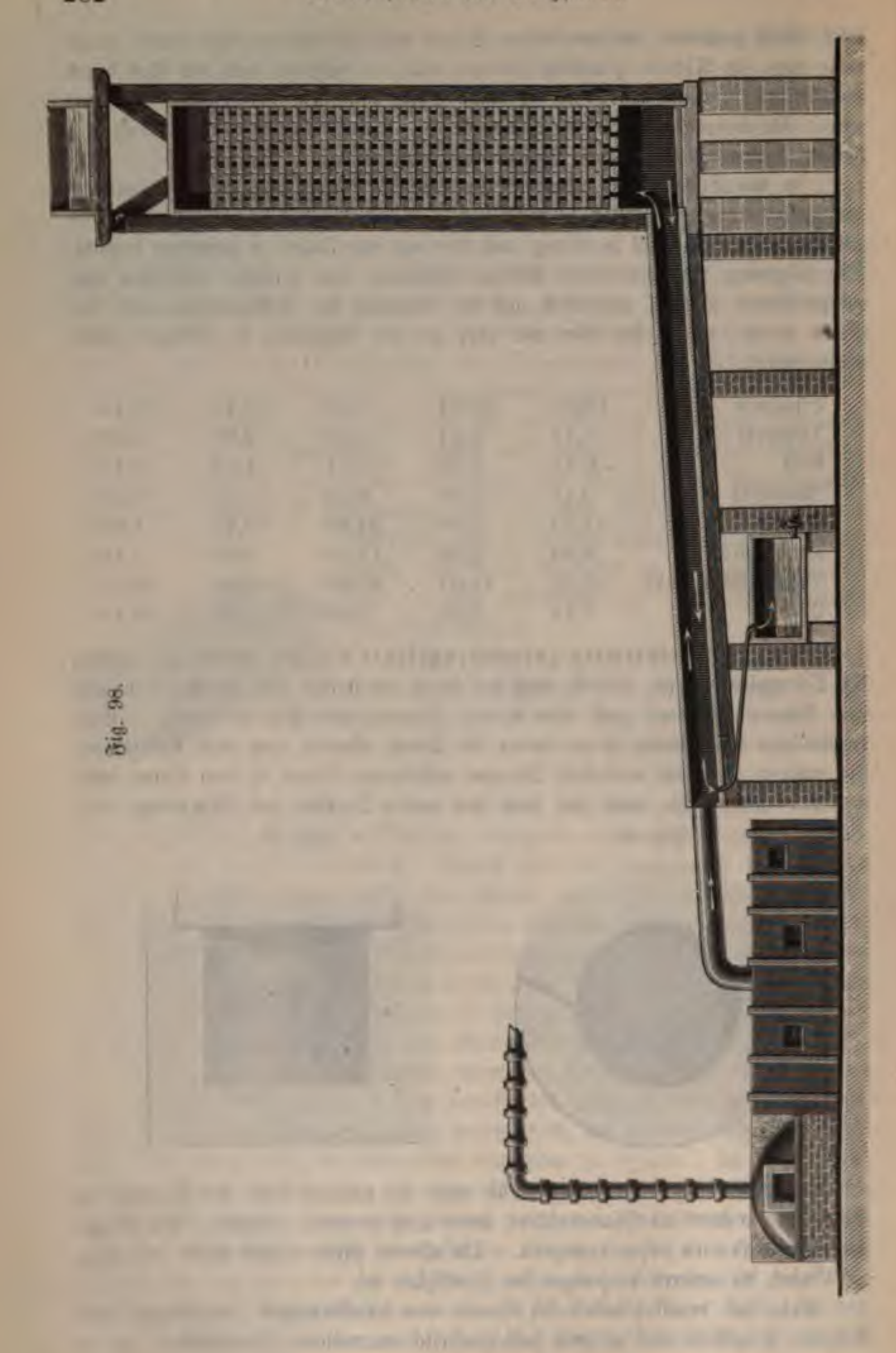


Fig. 98.

Fig. 96 (a. S. 281), oder in einem Steinblock ausgehöhlte Tröge mit Steindeckel, wie in Fig. 97.

Wenn man aus localen Rücksichten die Thürme bedeutend näher, als etwa 30 m an die Oefen verlegt, so hilft man sich dadurch, daß man den Leitungsröhren zunächst von der Schale, resp. dem Ofen aus etwas Fall giebt, damit condensirte Säure nicht zurückfließt, dann aber sie z. B. 15 m vertical aufsteigen und dieselbe Höhe wieder hinuntersteigen läßt, um sie schließlich in den Thurm 2c. zu führen; an dem unteren Knie muß ein Ablauf für etwa condensirte (sehr unreine) Säure sein. Diese Einrichtung trifft man sowohl bei irdenen Pfannengasröhren, als auch bei eisernen, steinernen oder gemauerten Leitungen für Ofengas. Sie wird namentlich bei Newall und Bowman's Einspritzverfahren angewendet (vergl. später). Am meisten findet sich diese Verlängerung der kühlenden Röhrenfläche für das sehr heiße Gas bei dem Hargreaves'schen Sulfatprocesse, und zwar mit sehr großer Vervielfältigung der Röhren nicht nur der Länge nach, sondern auch dadurch, daß man das Gas in einen langen Trog treten läßt, aus dem eine ganze Anzahl Röhren neben einander, zuweilen auch auf- und absteigend, das Gas in einen anderen langen Trog leiten. Letzterer communicirt endlich mit dem Koksthurme. Selbst für gewöhnliches Sulfatgas ist diese Einrichtung in einer oder der anderen Fabrik zu finden.

Auch directes Einlegen von Leitungsröhren in Kaltwassertröge ist versucht worden, und man hat darin z. B. auf 7,2 m Länge das Ofengas von 250 auf 180° abkühlen können, jedenfalls mit Aufwand von viel Wasser, und weniger billig als durch Luftkühlung. Eine Weiterführung dieses Princips ist in dem Apparate von Fryer gegeben, der aber schon einen eigentlichen Condensator vorstellt und deshalb später genauer beschrieben werden soll.

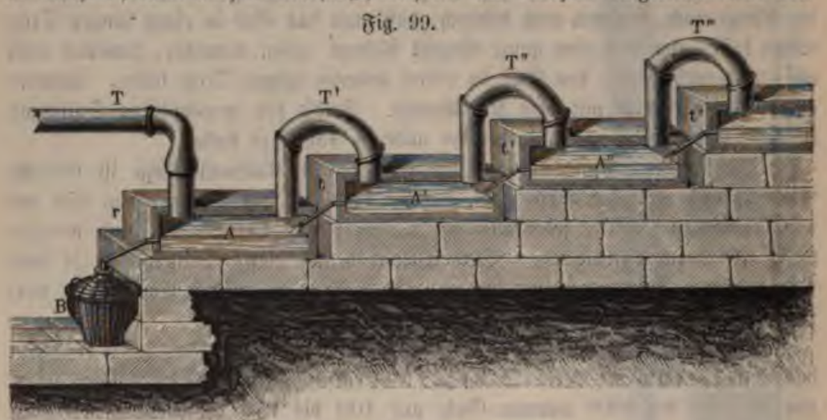
Eine ganz eigenthümliche Art der Vorkühlung von Salzsäuregasen beschreibt das Salzbergwerk Neu-Staßfurt (Deutsch. Pat. 55461). Man leitet, um die 200 bis 300° warmen Gase auf 100 bis 150° abzukühlen, dieselben durch Thurm oder Canal, in dem sie mit möglichst viel Wärme absorbirenden festen Salzen in Berührung kommen, die von der Salzsäure nicht zersetzt werden, am besten krystallwasserhaltige Salze, die dabei unter Bindung von viel Wärme schmelzen. Man verwendet hierzu Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Chlorstrontium. Das flüssige Salz fließt unter hydraulischem Abschlusse durch ein U-Rohr ab, das gegen Abkühlung geschützt werden muß, damit das Salz nicht dort, sondern erst außen erstarrt, worauf es wieder brauchbar ist. Der Kühlapparat muß so heiß gehen, daß sich dort keine flüssige Salzsäure bilden und mit dem Chlorcalcium 2c. ausfließen kann.

Steintröge.

Es ist schon oben angeführt worden, daß, als man zuerst die Condensation des salzsauren Gases zu bewerkstelligen suchte, man dasselbe durch Tröge leitete, in denen Wasser vorhanden war, über dessen Oberfläche das Gas hinstrich. Um irgendwie erheblichere Mengen Salzsäure auf diese Weise vollständig zu condensiren, braucht man eine sehr große Oberfläche von Wasser in den Trögen,

und dies ist um so lästiger, als Metall- oder Holzgefäße hier gar nicht anzuwenden sind, und selbst mit Pech gemauertes Ziegelwerk sehr schlecht hält, so daß man schließlich auf die sehr theuren Steingefäße angewiesen ist. Nicht allein der Kosten, sondern auch der großen von ihnen beanspruchten Bodenfläche wegen würde diese Condensationseinrichtung für eine einigermaßen große Fabrik nach heutigen Begriffen so gut wie unmöglich sein. Für sich allein angewendet, sind die Tröge überdem sehr unzweckmäßig, weil sie dann nur schwache Säure geben, außer wenn man sie terrassenförmig aufstellt, wie in Fig. 99. Solche Tröge werden in Frankreich aus Vogesen-Sandstein, gewöhnlich in einem Stück, mit 20 bis 25 cm dicken Wänden gemacht und in Theer gekocht oder auch aus Volvicstein (s. u); man macht ihre Basis etwa 1,8 bis 2 m im Quadrat und ihre Höhe etwa 0,6 m, also 2 bis 2,4 cbm Inhalt. Zwei Drittel davon werden mit Wasser gefüllt, welches durch Ueberlaufröhren $t\,t'\,t''$ von den höheren Trögen A'' nach A', dann nach A überfließt, während das durch T eingeleitete Gas den

Fig. 99.

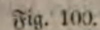


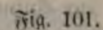
umgekehrten Weg, vermittelst der Bogenröhren T', T'', T''' macht, und dadurch das Wasser mit sauren Gasen sättigt; unten bei r sollte ziemlich concentrirte Salzsäure in die Ballons bei B ausfließen.

Man würde freilich eine ungemein große Anzahl solcher Tröge anwenden müssen, wenn man die Salzsäure vollständig durch sie allein condensiren wollte, und dabei würde doch wegen der großen anzuwendenden Wassermenge nur verdünnte Säure herauskommen. Daher kamen denn auch die Trog-Condensatoren in Mißcredit, und namentlich in England finden sie sich auch jetzt noch nicht so weit verbreitet, wie sie es verdienen, wenn man sie in richtiger Weise anwendet, nämlich nur als Ergänzungsapparate für die Koksthürme, als welche sie ganz ausgezeichnete Dienste leisten. Es wird davon noch später die Rede sein; inzwischen soll aber die Construction der Tröge schon jetzt besprochen, und dabei bemerkt werden, daß das hier Gesagte von den steinernen Condensationsthürmen ebenfalls gilt.

Man kann für diese Construction verschiedene Systeme anwenden. In Deutschland und Frankreich findet man noch Tröge, welche aus einem einzigen

Blöcke gearbeitet sind. Bei größeren Dimensionen stellen sie sich natürlich enorm theuer; sie sind dem Springen sehr ausgesetzt und kaum zu repariren. Ich gehe daher nur näher auf die beiden in England gebräuchlichen Constructionen ein, welche in den Figuren 100 bis 104 bezw. bezw. 105 bis 110 dargestellt sind.


Fig. 100.


Fig. 101.



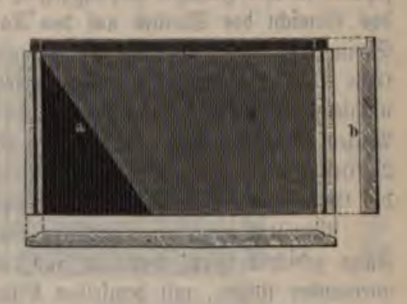


Bei der ersten Construction stoßen die Kanten der Seitensteine mit einer Neigung von 45° zusammen; die Verankerung wird durch gußeiserne Eckstücke

Fig. 102.



Fig. 103.



und die Dichtung in den wesentlichsten Theilen durch Kautschukstränge bewirkt. Fig. 100 zeigt einen solchen Trog von oben, nach Hinwegnahme des Deckels,

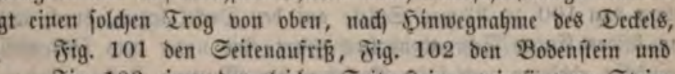


Fig. 104.



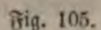
Fig. 101 den Seitenaufriß, Fig. 102 den Bodenstein und Fig. 103 einen der gleichen Seitensteine, wie sie vom Steinmetzen bearbeitet werden müssen; Fig. 104 ist Seitenansicht (*a*) und Horizontaldurchschnitt (*b*) der gußeisernen Eckstücke. Zur Bearbeitung des Bodensteines gehört es vor Allem, daß eine seichte, etwa 25 mm breite und 6 mm tiefe, halbrunde Furche eingemeißelt wird in der Mitte der Stelle für die Bodenkante der Seitensteine, um den Kautschukstrang aufzunehmen. Natürlich setzt dies voraus, daß der Stein recht horizontal gespalten ist; man wird aber doch trotzdem noch ein Band von 15 cm Breite ganz eben abmeißeln müssen, in welches dann die Furche eingeschnitten wird. Bei den

Seitensteinen (Fig. 103) muß die Bodenkante ganz eben abgemeißelt und eine ganz entsprechende Furche eingeschnitten sein. Die beiden Seitenkanten werden in der gezeichneten Weise zugerichtet, wobei aber nur der schräge, mit der Dichtungsfurche versehene Theil glattgemeißelt zu sein braucht. Die Oberkante wird mit einem Falz zur Aufnahme des Deckels versehen. Dieser selbst bedarf keiner weiteren Bearbeitung; er darf auch aus zwei Hälften bestehen, während dies bei dem Bodensteine wenn irgend möglich zu vermeiden ist. Man sollte auch ein Mannloch in dem Deckel anbringen. Wenn der fertig bearbeitete Bodenstein auf seinem Fundament in vollkommen horizontale Lage gebracht worden ist, wird ein endloser Ring von massivem Kautschukstrang von 25 mm Dicke in die Furche gelegt, deren eckiger Gestalt er sich natürlich leicht anbequemt, und an den etwas abgerundeten Ecken der Furche durch Stifte festgehalten. In diese Ecken werden durch Einschnitte 15 mm dicke Kautschukschnüre befestigt, deren Länge der Höhe der Seitensteine entspricht; sie dienen später zur Dichtung der Verticalfugen, und werden inzwischen durch von oben herkommende Schnüre festgespannt. Die vier Seitensteine werden dann einzeln an ihre Stellen gebracht, und etwas über ihrer schließlichen Lage durch Pflöcke festgehalten, indem sie sich sämmtlich nach außen neigen und sich an hölzerne Stützen anlehnen. Wenn sie so ungefähr an ihren Stellen sind, werden sie vorsichtig nach und nach genau auf den richtigen Ort und in völlig senkrechte Lage gebracht, und die wagerechten und senkrechten Kautschukschnüre in ihre Furchen hineingezogen, worauf die Pflöcke ausgezogen werden und das Gewicht des Steines auf den Kautschuk drückt. Dabei bleiben aber die Steine noch unterstützt, bis die Verankerung durch die Eckstücke und Zugstangen (von 25 mm starkem Rundeisen) erfolgt ist. Dieses letztere ist eine ziemlich mühselige Arbeit, da man jedes einzelne Stück unterstützen muß, bis der letzte Bolzen an seinem Platze ist. Da wo die Eckstücke die Steine fassen, werden kleine Vertiefungen eingemeißelt und Bleistreifen untergelegt, die den schädlichen Druck des Gußeisens auf einzelne Unebenheiten ausgleichen.

Nun legt man den Deckelstein ein, der durch „Theer-Thonkitt" in seinem Falze gedichtet wird; wenn er aus zwei Hälften besteht, so können diese glatt aneinander stoßen, mit demselben Kitte als Bindemittel. Um aber die Bodenfuge säuredicht zu machen, reicht der Druck der Seitensteine auf den Kautschukstrang in der Bodenfurche noch nicht hin; man muß daher zwei Querschienen, etwa von 100 × 37 mm Stärke auf den Deckel legen, durch welche hindurch an beiden Enden Schraubenbolzen gehen, die unter dem Bodenstein sich rechtwinkelig abbiegen und beim Anziehen der Muttern Deckel, Seiten und Boden zusammenpressen. Man sieht in Fig. 100 die Andeutung der Stellen, wo diese vier verticalen Bolzen angebracht sind, und in Fig. 101 das eine Paar derselben mit der Druckschiene vollständig.

Bei der zweiten Construction greifen zwei gegenüber liegende Seiten in Nuthen der zwei mit ihnen rechtwinkelig stehenden Seiten (welche ich der Kürze wegen fortan „Enden" nennen will) ein; alle vier Seiten ruhen in Nuthen des Bodensteines. Die Verankerung geschieht nur auf zwei Seiten, durch Bolzen, welche die vorragenden Theile der „Enden" verbinden, und die Dichtung geschieht durchweg vermittelst eingestemmten „Theer-Thonkittes" (s. u.). Fig. 105 zeigt

einen so gebauten Trog in perspectivischer Ansicht, jedoch mit Beibehaltung der richtigen Dimensionen. Nur ist, um die Einfalzung der Seiten in die Enden


Fig. 105.

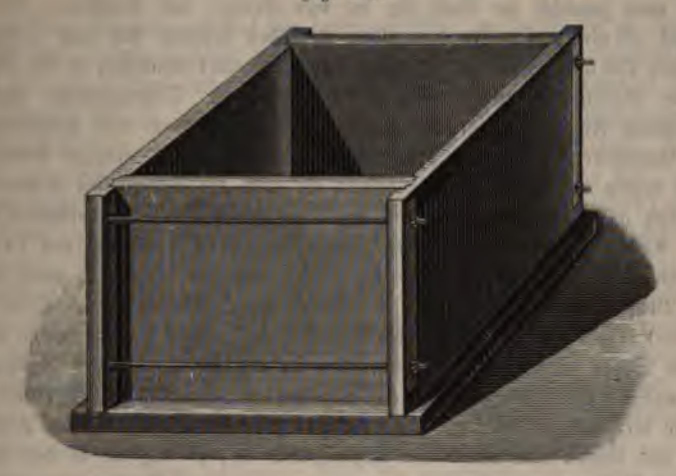


Fig. 106.

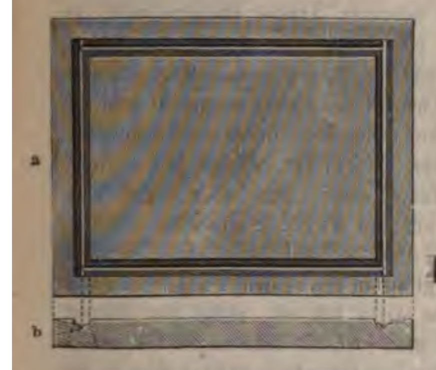


Fig. 107.

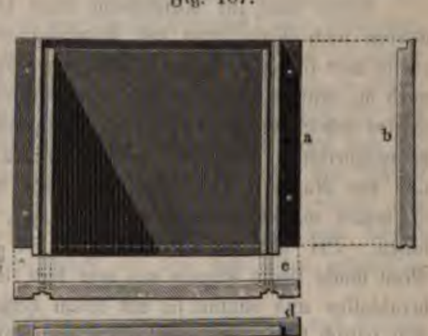


Fig. 108.



recht deutlich zu zeigen, der Falz an der Oberkante weggelassen worden, welcher wie bei der zuerst beschriebenen Construction für den Deckelstein ausgearbeitet werden muß. Fig. 106 *a* zeigt den Bodenstein für sich von oben, Fig. 106 *b* im Durchschnitt seiner Dicke; Fig. 107 *a* einen der Endsteine im Aufriß, von innen gesehen; Fig. 107 *b* denselben im Außriß einer Seitenkante; Fig. 107 *c* ist der Aufriß der Oberkante, Fig. 107 *d* der Aufriß der Bodenkante. Der Falz für

den Deckelstein ist hier gezeigt, da die Figuren 106 bis 108 wirkliche Constructionszeichnungen für den Steinmetzen sind. Fig. 108*a* ist ein Seitenaufriß eines der Seitensteine, Fig. 108*b* derselbe von unten gesehen. In Fig. 106 bemerkt man zunächst die Nuth für die vier Seiten- und Endsteine, 115 mm breit und 25 mm tief. In der Mitte derselben befindet sich eine $\bigvee$förmige Vertiefung (25 mm Seite des Dreiecks), die mit einer ähnlichen in der Bodenkante der Seitensteine zusammen eine rautenförmige Dichtungsfuge darstellt. Der Endstein Fig. 107 zeigt eine ganz entsprechende 25 mm tiefe Hervorragung an der Unterseite, da wo er in den Bodenstein eintritt, mit dreieckiger Kittfurche; nur die beiden äußersten Ränder, soweit sie über die Seitensteine hervorragen, sitzen rauh auf dem Bodensteine auf und sind mit je zwei Bolzenlöchern durchbohrt. Außerdem haben die „Enden“ ihrer Länge nach eine Nuth von 115 mm Breite und 25 mm Tiefe, mit $\bigvee$förmiger Vertiefung in der Mitte, ganz ähnlich der im Bodensteine; in diese treten die Ränder der Seitensteine ein. Diese selbst (Fig. 108) zeigen nur eine $\bigvee$förmige Dichtungsnuth rings um die beiden Seiten und den Boden laufend, da sie mit allen dreien in die oblongen Nuthen der Enden und des Bodensteines eintreten; außerdem den Falz an der Oberkante. Es soll schon hier ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Dicke der Seiten und Enden nur auf 10 cm angenommen ist, so daß sie in den für sie gelassenen Nuthen etwas Spielraum haben, welcher zum Einstemmen von Kitt benutzt wird.

Wenn man zur Aufstellung eines so gebauten Troges schreiten will, so werden nach Nivellirung des Bodensteines die Seiten und Enden wie früher etwas über ihre schließlichen Stellungen gebracht und vorläufig unterstützt. Dann wird die Nuth des Bodensteines mit Theer-Thonkitt vollständig ausgefüllt und die Seiten und Enden werden darauf niedergelassen, wobei sie natürlich eine Menge Kitt herausquetschen, der dann inwendig und auswendig in den zwischen den Steinen und den Rändern der Nuth bleibenden Raum eingestemmt wird. Vor dem Stemmen wartet man jedoch zwei Tage, um den Kitt erst etwas erhärten zu lassen. Bei den senkrechten Fugen der Seiten verfährt man etwas anders. Man macht kleine Kugeln aus dem Kitt, läßt sie in die rautenförmige Kittfurche herabfallen und rammt sie mit einem heißen Eisen fest ein, wobei eine Menge Kitt seitlich herausgequetscht wird; dies setzt man fort, bis man an die Oberfläche gekommen ist. Auch hier stemmt man dann den herausgequetschten Kitt in die schmalen, in der Nuth noch bleibenden Fugen ein. Die vier, jedes Ende mit dem anderen verbindenden Schraubenbolzen werden schon vorher angelegt, und schließlich so viel als möglich angezogen. Um ihren Druck auf den Stein gleichmäßig zu vertheilen, läßt man sie auf eine Eisenschiene (100 × 9 mm) drücken, wie aus Fig. 105 ersichtlich. Statt dieser kann man auch ein Stück Tannenholz (100 × 150 mm) anwenden, wie es bei den Koksthürmen regelmäßig geschieht. Der Deckel kann einfach in seinen Falz eingelegt werden, natürlich gebettet in Kitt; es ist aber nicht nöthig, ihn durch ähnliche Schienen und verticale Schraubenbolzen anzudrücken, wie sie in Fig. 101 gezeichnet sind, denn ihr Zweck ist dort nur der, die Dichtung der Bodenfugen durch größere Pressung des Kautschuks sicher zu stellen, was bei der Nuthenverbindung mit Theer-Thonkitt

wegfällt. Doch gilt dies nur von den Säurebehältern, mit denen allein wir uns hier befassen; bei den sonst ganz ähnlich construirten Chlorentwicklern ist es sicherer, wenn man die Deckelverschraubung doch anwendet, weil hier innerer Dampfdruck thätig ist.

Es fragt sich nun, welches der beiden Systeme vorzugsweise zu empfehlen ist. Bei dem ersten Systeme braucht man etwas weniger Quadratfläche der Fliesen für den gleichen Inhalt, und die Zurichtung der Steine kann in kürzerer Zeit geschehen, weil die zeitraubende Einmeißelung der oblongen Nuthen wegfällt; allerdings kosten die abgeschrägten Endkanten auch ziemlich viel Arbeit. Dagegen braucht man bedeutend mehr Eisenwerk als für die Tröge zweiter Art, nämlich acht gußeiserne Eckstücke, welche dort ganz fehlen, doppelt so viele Bolzen (acht) für die Seitenverankerung und die beiden Schienen, und vier Bolzen für die Deckelverankerung. Wenn einmal fertig, halten diese Tröge äußerst lange aus, ohne Reparaturen zu bedürfen; in der That ist es mir in der Praxis nicht vorgekommen, daß sie leck geworden wären, etwa durch Verderben des Kautschuks und dergleichen. Wenn sie übrigens einmal aus einander genommen werden, etwa zur Aufstellung an einem anderen Orte, so ist der Kautschukstrang nicht mehr wieder zu gebrauchen. — Bei dem zweiten beschriebenen Systeme braucht man etwas mehr Steinfläche für die vorspringenden Ränder der „Enden“, und unleugbar kostet die Zurichtung der Steine bedeutend mehr Arbeit, während die Aufstellung etwas leichter von statten geht, als in dem vorigen Falle. Dagegen ist, wie eben gezeigt, die Ersparniß an Eisenwerk sehr bedeutend, und auch der Theer-Thonkitt ist viel billiger als der Kautschuk. Die Dichtung der Fugen ist nicht ganz so zuverlässig, als in dem ersten Falle und man muß hin und wieder durch Stemmen nachhelfen; doch hängt natürlich hierbei Alles von der Geschicklichkeit und Sorgfalt des ersten Aufstellers ab. Es sind mir Chlorentwickler nach diesem Systeme bekannt, welche nach fünfjährigem Gebrauche noch nicht das mindeste Anzeichen von Lecken darboten. Die Tröge nach diesem Systeme kommen immer etwas billiger zu stehen, als nach dem ersten, welches so viel mehr Eisenwerk beansprucht.

Fig. 109.



Ich habe beide Systeme in der Praxis neben einander ausgeführt und benutzt, und ich kann keine sehr entscheidenden Gründe für die Wahl des einen oder anderen angeben. Das erste System findet sich hauptsächlich in Lancashire angewendet, daneben jedoch das zweite, das am Tyne so gut wie ausschließlich herrscht. Ich habe mich schließlich entschlossen, für Neuanlagen stets das zweite System zu benutzen, ohne mein Urtheil als maßgebend hinstellen zu wollen. Dies bezieht sich auf Säuretröge (und Chlorentwickler); für Koksthürme nehme ich keinen Anstand, das zweite System (mit Nuthenverbindung) entschieden mehr als das erste zu empfehlen.

Es kommt auch in der Praxis eine Combination beider Constructionen vor, nämlich Nuthenverbindung und Theer-Thondichtung, aber mit Verankerung, nicht durch Löcher in den überstehenden Seitenenden der Steine, sondern durch gußeiserne Eckstücke und vier Schraubenbolzen. Die nebenstehende Skizze einer Ecke

(Fig. 108) wird dies ganz klar machen. Die Wahl dieser Bauart geschah, weil man fürchtete, daß ein zu großer Zug auf die durch die Bolzen direct verbundenen Enden ausgeübt würde; aber man muß wohl in der betreffenden Fabrik von dieser Ansicht zurückgekommen sein, da ich die später gebauten Chlorentwickler ganz wie in Fig. 104 bis 108 construirt vorfand. Sonst fällt natürlich bei der skizzirten Combination die Eisenersparniß weg, bis auf die Deckelschienen und Bolzen.

Fig. 110.

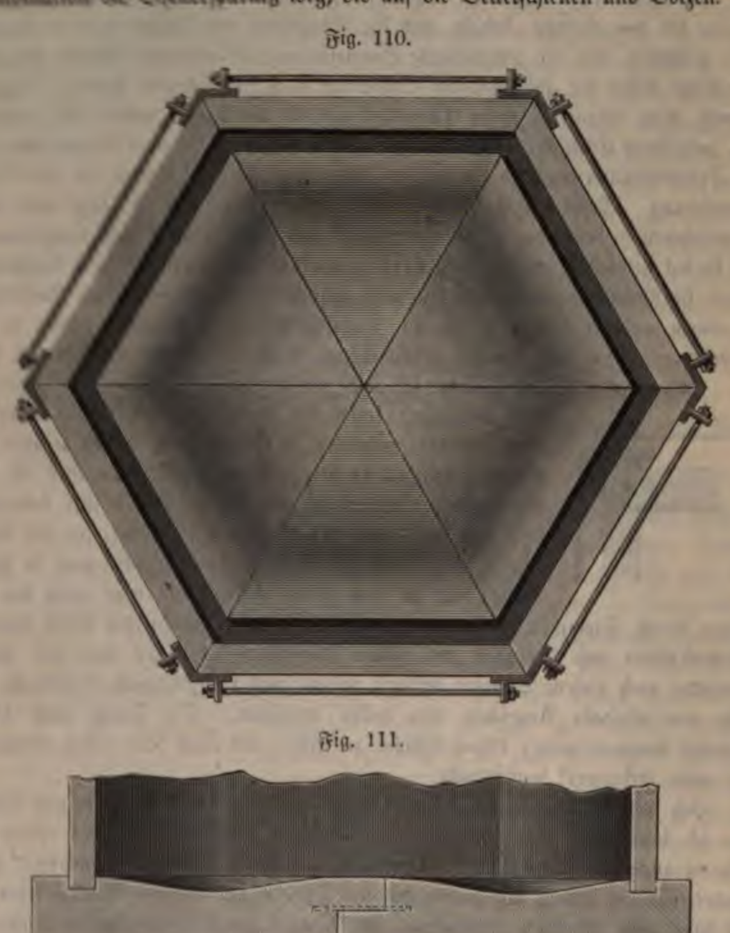


Fig. 111.

Die Böden der großen sechs- oder achteckigen Thürme (s. später) oder entsprechend großer Tröge kann man nicht mehr aus einem einzigen Steine herstellen. Man setzt sie aus Segmenten zusammen, in deren Stoßfugen Kautschukschnüre, wie S. 286 beschrieben, kommen; außen wird das Ganze durch ein Rahmwerk von Gußeisenklammern und Schraubenbolzen zusammengehalten, wie es Fig. 110 zeigt, auf der man auch die Nuthen für die Seitensteine sieht. Die Fugen werden dann noch mit einem hochschmelzenden Theer-Thonkitt verstemmt.

Wenn man Bodensteine aus zwei Hälften zusammensetzen will, was öfters auch schon bei Trögen vorkommt, so läßt man diese Hälften mit Falzen in einander eingreifen, wie es Fig. 111 zeigt, verdichtet die Fugen mit dem härtesten Theer-Thonkitt oder besser durch Eingießen von Schwefel und Sand, und verhindert durch außen angebrachte Krampen (in der Figur punktirt) ein Auseinanderweichen; auch giebt man bei Koksthürmen jeder der beiden Hälften eine Vertiefung zum Ablaufen der Säure.

Die Dicke der Steine hängt von verschiedenen Umständen ab. In Nord-England hat man die Annehmlichkeit, einen kieseligen Sandstein benutzen zu können, der in Yorkshire vorkommt und zu diesem Zwecke vollkommen geeignet ist. Er widersteht kochender Salzsäure, auch ohne in Theer gekocht zu sein, viele Jahre lang vollständig; in der That ist er zu dichtkörnig, um den Theer tief eindringen zu lassen. Außerdem ist er ungemein ebenmäßig und parallel geschichtet, so daß man Platten von bedeutender Größe und in beliebiger Dicke einfach durch Keile losspalten kann. Man kann daher von diesem Steine viel dünnere Platten anwenden, als von poröseren und weniger festen Sandsteinen, bei denen häufig dünnere Platten ebenso theuer oder noch theurer als dicke zu stehen kommen. Ich habe mich aus der Erfahrung überzeugt, daß bei Trögen eine Dicke von 15 cm für den Bodenstein, 10 cm für die Seiten und Enden, und 10 oder allenfalls 7,5 cm für den Deckel vollkommen hinreicht. Bei Koksthürmen wählt man 30 cm Dicke für den Boden. Allerdings nimmt man die Steine häufig dicker, aber ohne hinreichenden Grund. Ein Kochen des Yorkshiresteines in Theer ist, wie gesagt, nicht erforderlich; dagegen empfiehlt es sich doch, und kostet sehr wenig, den Trögen nach der Aufstellung einen Anstrich von Theer oder noch besser mit Theerfirniß[1]) zu geben, was für das Eisenwerk an sich unentbehrlich ist. In England kostet dieser Stein $3^3/_4$ Schill. pro Cubikfuß (= 131 pro Cubikmeter).

Im Tyne-Districte hat man ebenfalls einen sehr guten kieseligen Sandstein, welcher für diesen Zweck, sowie für Koksthürme, Chlorentwickler &c. benutzt wird. Die dichteren Varietäten desselben, z. B. der Stein von Heworth am Tyne, bedürfen des Kochens in Theer nicht; dieser Stein bricht jedoch nicht in spaltbaren Platten und muß deshalb aus dem Groben zugehauen werden; er wird selten unter 15 cm Dicke, meist etwas stärker, für Bodenplatten 30 cm, bei Koksthürmen 37 cm angewendet, springt aber dafür weniger durch Temperaturwechsel und blättert sich nicht mit der Zeit unter dem Einflusse heißer Säure auf, wie es der Stein von Yorkshire thut. In Deutschland existiren auch Sandsteine, z. B. Kohlensandstein bei Herdecke und Wetter in Westfalen, welche hinreichend hart und dicht sind, um ohne Kochen in Theer direct verwendet werden zu können. Friedrich Kling zu Wetter a. d. Ruhr liefert z. B. Tröge, aus Platten zusammengesetzt, bis zu 12 cbm Inhalt, und Dampfrohre, in einem Stück gebohrt (namentlich für Chlorentwickler), bis $2^1/_2$ m Länge. Andere Lieferanten sind: Sollinger Steinbrüche zu Holzminden a. d. Weser; Heinr. Tschörtner, Rosenau bei Friedland in Schlesien; E. Rothschild, Stadtoldendorf.

---

[1]) Vergl. meine „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks“. 3. Aufl., S. 244.

In Frankreich benutzt man allgemein die Volvic-Lava von Clermont-Ferrand, über die in Bd. I, S. 529, Näheres gesagt ist. Es ist übrigens nicht zu übersehen, daß dieses Material, aus dem man große Platten, Quadern und ganze Tröge herstellen kann, zwar häufig sowohl großen Temperaturwechseln, als auch der stärksten, heißen Salzsäure Widerstand leistet, daß aber dabei auch Platten und Tröge vorkommen, die die Säure durchschwitzen lassen oder geradezu springen. Man muß sich also beim Ankaufe vorsehen.

G. E. Davis giebt im Chem. Trade Journal II (1888), p. 376, Analysen von zwei Arten von „Yorkshire flags“, nach denen hier doch keineswegs ein ganz kieseliger Sandstein vorläge. Ich gebe diese hier wieder, sowie auch die an demselben Orte angeführten Analysen der ebenfalls für Säurecondensatoren (und Gloverthürme) in England viel gebrauchten „blue bricks“ von Staffordshire, bei denen der enorme Eisengehalt gegenüber den damit zusammengestellten gemeinen Mauerziegeln auffällt.

	Yorkshire flags I.	Yorkshire flags II.	blue bricks	Gemeine Mauerziegel
Kieselsäure	86,52	80,50	60,70	62,40
Thonerde	7,36	11,25	24,00	26,46
Eisenoxyd	1,54	3,60	14,60	7,66
Kalk	1,08	0,61	0,14	2,34
Magnesia	Spur	0,12	Spur	0,14
Manganoxydul	Spur	Spur	—	—
Schwefelsäure	0,45	0,77	—	—
Kohlensäure	0,60	0	—	—
Wasser	1,88	2,64	—	—
Schwefeleisen	0	Spur	—	—
Alkalien	—	—	1,00	1,00

Wenn man keinen Sandstein haben kann, der den Säuren und dem Temperaturwechsel für sich widersteht, so muß man sich dazu verstehen, die zu verwendenden Steine in Theer zu kochen. Dies muß aber immer nach ihrer Zurichtung durch den Steinmetz geschehen, denn ein in Theer gekochter Sandstein ist kaum mehr zu bearbeiten. Man wendet dazu einen eisernen Kessel oder eine Pfanne von hinreichender Größe an, über welcher sich ein Krahn zum Einsenken und Ausheben der Steine befindet. Der Theer muß von seinen leichtest flüchtigen Bestandtheilen befreiter Steinkohlentheer sein, darf aber andererseits nicht zu dick eingekocht werden, weil das dabei entstehende Pech zu wenig tief in den Stein eindringt. Ohnehin muß man die Steine, oder die ganzen Tröge, wenn sie aus einem Stück gearbeitet sind, mindestens acht Tage in dem stets kochend erhaltenen Theer liegen lassen. Auch dann dringt der Theer kaum 1 cm weit in den Stein ein, ertheilt ihm doch aber nicht nur eine große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, sondern auch gegen Temperaturwechsel, indem er ihn gewissermaßen zäher macht.

Entschieden dem gewöhnlichen eingedickten Theer vorzuziehen ist der „präparirte Theer“ der Destillationen, dem sowohl die leichtest flüchtigen Oele, wie auch das Anthracen entzogen sind, und dem man einen beliebigen Flüssigkeitsgrad geben kann (vergl. meinen „Steinkohlentheer“ S. 245).

Säurefeste Platten aus künstlich hergestelltem Materiale, mit metallischer Unterlage werden wohl kaum in die Salzsäure-Industrie Eingang finden. Immerhin sei erwähnt, daß solche Platten u. a. hergestellt werden nach C. Kellner (Deutsch. Pat. 56 973) durch Belegen von Eisen mit einem Gemisch von Cement, kieselsaurer Thonerde und Wasserglas; später (Deutsch. Pat. 68 168) schreibt er vor, auf diesen Belag einen Bleimantel zu bringen, den man an den Kanten der einzelnen Tafeln durch Falzen oder Löthen zu einem Stück vereinigt, darauf von neuem jenes Gemenge zu bringen und in dieses Glastafeln einzupressen.

Engels und Nickel (Deutsch. Pat. 67 802) stellen Behälter aus säurefesten Mischungen mit einzelnen gekrümmten und dadurch besser haltenden metallenen Einlagen dar, welche den Gefäßen die nöthige Festigkeit geben, ohne mit der Säure in Berührung zu kommen.

Thonflaschen.

Die Condensation der Salzsäure in Woulff'schen Thonflaschen (Bombonnes, Tourilles, Touries) ist in England fast gar nicht gebräuchlich; auf dem Continent aber, in Frankreich, Deutschland, Oesterreich, Belgien, ist diese Condensationsart die weitaus gebräuchlichste, theils ohne, theils mit einem kleinen Koksthurme zum Schluß; letzteres ist in den meisten guten Fabriken der Fall.

Die Thonvorlagen sind große Flaschen aus Steinzeug mit zwei großen Hälsen und einem kleinen Halse oben, und mit einem kurzen Hahnstutzen unten, häufig auch mit Seitenstutzen zur gegenseitigen Communication. Es ist sehr wichtig, daß sowohl bei der Anfertigung dieser Flaschen, als auch schon bei der Auswahl des Thones die größte Sorgfalt geübt werde. Daß der Thon durchaus kalkfrei sein müßte, versteht sich von selbst; er muß aber auch außerdem gut geschlämmt werden, damit keine gröberen Stückchen darin zurückbleiben, von welchen schon beim Brennen, namentlich aber auch beim späteren Gebrauch, immer Sprünge ausgehen. Auch dann eignen sich lange nicht alle Thone dazu, sondern nur gute, feuerfeste Sorten. Beim Formen und Brennen muß ebenfalls die größte Sorgfalt geübt werden. Beim Brennen muß (wie bei allem echten Steinzeug) die Hitze so weit gesteigert werden, daß die Masse zusammensintert und halb verglast, also schon ohne Glasur keine Flüssigkeit durchsickern läßt; dabei muß aber natürlich darauf gesehen werden, daß keine Sprünge entstehen. So kommt es denn, daß man schließlich nur von ganz wenigen Orten Thonflaschen beziehen kann, welche wirklich allen gerechten Anforderungen genügen, und welche nicht im Gebrauche durch Temperaturwechsel springen. In Deutschland werden sehr gute Waaren dieser Art z. B. von Fikentscher in Zwickau, von March in Charlottenburg, von Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau (s. u.), in Oesterreich zu Außig, in Frankreich zu Beauvais, in England von Doulton und Watts zu Lambeth geliefert.

Die in Deutschland übliche Form wird durch Fig. 112 (a. f. S.) (aus der Fikentscher'schen Fabrik in Zwickau), die englische Form durch Fig. 113 versinnbildlicht. Die Flaschen sind etwa 1 m hoch (etwas mehr oder weniger) und bei der bauchigen continentalen Form in der Mitte 650 bis 800 mm weit, bei der cylindrischen englischen Form etwa 600 mm weit. Sie fassen 175 bis 300 Liter.

[illegible] 'schen Thonflaschen, die aus derselben Masse wie seine [illegible] rc. gefertigt sind und sich sowohl gegen Springen [illegible] von Säure sehr bewährt haben, sind nur 10 bis [illegible] Inhalt sind sie 1 m hoch (ohne Hälse) und 0,820 weit (auswendig) in ihrem weitesten Theile.

Fig. 112.

In Außig hat Schaffner eine neue Art der Formung eingeführt; die Thonflaschen und dergleichen werden dort nicht auf Drehscheiben, sondern in zweitheiligen Gypsformen aus einzelnen, mit dem Draht abgeschnittenen Thonblättern geformt; sie werden dadurch ungemein accurat und sauber, ohne daß das feinste Auge die ursprünglichen Fugen entdecken kann, obwohl diese beim Brennen sich natürlich erweitern müßten.

Die beiden weiten oberen Hälse dienen zur Aufnahme der knieförmigen Verbindungsröhren, in denen das Gas [illegible] eine dem entsprechende Weite von 150 bis 200 mm. [illegible] verstöpselte Hals, der zum Eingießen von Wasser [illegible] weit; ebenso der untere, in den ein 15 bis 20 mm im [illegible] eingeschliffen ist. Letzterer ist nicht erforderlich, wenn



Fig. 113.



[illegible] vorhanden sind, durch die jede Flasche mit ihren Nachbaren [illegible] dann hat nur die tiefste einen Hahn. Es hat keine [illegible] die Hähne gut einzuschleifen, so daß sie völlig dicht halten, obwohl [illegible] unvollkommener Arbeit, nicht der Fall ist. Einkitten ist

nicht wohl thunlich, da man hier nicht gut, wie bei Steingefäßen, die Fuge durch Nachstemmen des Kittes verdichten kann. Man kann auch die Säure ohne alle Hähne durch Heber vermittelst der oberen Hälse abziehen. Solche Heber werden von Guttapercha gemacht und halten sehr lange, da man schadhafte Stellen durch Ausschneiden und Einsetzen eines neuen Stückes ausbessern kann; vermittelst eines mäßig heißen Eisens kann man Guttapercha vollkommen dauerhaft zusammenlöthen.

Solche Reihen von Flaschen finden sich nun stets zu Strängen vereinigt, wie sie z. B. oben auf S. 130, 133 u. 138 bei der Beschreibung der älteren Sulfatöfen abgebildet sind. Gewöhnlich sind je zwei Stränge für jede Pfanne, und ebenso viele für jede Muffel vorhanden. Man wendet je zwei Stränge an, weil man die Verbindungsröhren nicht gut so weit machen kann, um mit einer einzigen derselben hinreichenden Abzug für die Gase zu gewähren.

Die Verbindungsröhren sind aus derselben Masse wie die Flaschen selbst geformt, und etwas enger als die Hälse, aber mit einem Flantsch, oder einer conischen Erweiterung (siehe Fig. 113) versehen, damit sie nicht zu weit hinabgehen; häufig werden sie ziemlich hoch (bis 1 m) hinauf- und natürlich ebenso wieder hinabgeführt, zur besseren Abkühlung des Gases.

Die Röhren werden in die Flaschenhälse mit demselben Theer-Thonkitt gedichtet, der in der ganzen Salzsäure-Condensation eine so große Rolle spielt, und welcher schon oben bei der Construction der Tröge erwähnt worden ist. Man macht ihn durch inniges Zusammenkneten von dickem Steinkohlentheer mit so viel feinst gepulvertem feuerfesten Thon oder Pfeifenthon, als sich darin einverleiben läßt, und gutes Schlagen mit hölzernen Klöpfeln, bis das Ganze zu einer vollkommen homogenen, plastischen Masse geworden ist, welche sich, in Stücke von Ziegelgröße geformt, längere Zeit aufbewahren läßt. In größeren Mengen, also z. B. zum Bau einer ganzen Condensationsanlage, stellt man diesen Kitt am billigsten und besten durch Zusammenmahlen der Bestandtheile auf einer Kollermühle dar, wie sie ja gewöhnlich in Sodafabriken zum Kreidemahlen und dergleichen vorhanden ist. Vor dem Gebrauche wird dieser Kitt mäßig erwärmt und dann mit Eisenstücken in die zu dichtende Fuge eingestemmt; er giebt völlig dichte, säurefeste Verbindungen und erlangt mit der Zeit und gerade durch die Hitze (wenn sie nicht bis zum Glühen steigt) immer größere Härte. Wo man ihn nicht einstemmen kann, muß man ihn dünner (weicher) nehmen; er wird aber dann nie so hart und dicht. Einen nicht so widerstandsfähigen, aber mehr elastisch bleibenden Kitt erhält man, wenn man den Theer erst mit etwas Harz zusammenschmilzt und dann mit fein gepulvertem Thon und Sand zusammenknetet.

Wasserverschlüsse, wie sie in Fig. 114 (a. f. S.) gezeigt sind, eignen sich durchaus nicht für den vorliegenden Zweck, da eine Menge von Säure in die Wasserverschlüsse übergeht und Rauchen verursacht.

Die ersten Flaschen jeder Reihe sind nun stets durch ein gegabeltes Thonrohr mit dem Gasrohr der Pfanne, resp. der Muffel, verbunden, wenn nicht das Gas zunächst in einen kleinen Steinthurm geht, in dem durch Einspritzen von etwas Wasser die meiste Schwefelsäure condensirt und eine so große Abkühlung erreicht wird, daß die ersten Flaschen vor Springen viel sicherer sind (vgl. u.). Die letzten Röhren gehen dann in den Schornstein, oder viel besser in einen Koksthurm (s. u.).

Wenn jede einzelne Flasche für sich gefüllt und durch einen Hahn oder Heber entleert werden soll, so steht die ganze Reihe auf einer horizontalen Ebene. Die sauren Gase werden zunächst schon in den ersten Flaschen ihrer Salzsäure (nebst anderen in Wasser löslichen Bestandtheilen) fast vollständig beraubt, und es bildet sich daselbst eine gute Säure, die im Winter 21 bis 22° B. (17 bis 18° D.), im Sommer nur 18 bis 19° B. (14 bis 15° D.) zeigt; letzteres theils deshalb, weil Säure von gleichem Gewichtsprocentgehalt an HCl bei höherer Temperatur ein größeres Volum einnimmt, theils deshalb, weil man bei warmem Wetter überhaupt gar nicht so concentrirte Säure erzeugen kann, wegen der abnehmenden Löslichkeit des HCl in Wasser bei steigender Temperatur (S. 261). Die späteren Flaschen der Reihe dienen dann zur Absorption der geringen Menge von HCl, die in den ersten Flaschen der Condensation entgangen ist, und es entsteht darin nur eine sehr schwache Säure. Während man also die ersten Flaschen z. B. täglich entleeren und frisch beschicken kann und dabei doch starke Salzsäure gewinnt, würde man mit den späteren Flaschen nicht nur viel länger zu warten haben, ehe dies geschieht, sondern man würde dabei auch eine Menge salzsaures Gas verlieren, weil die schwach sauren Gase an die starke flüssige Säure nichts mehr abgeben können. Man muß also unbedingt so verfahren, daß man die ersten Flaschen zum Gebrauch oder Verkauf in Ballons abzieht, und dann mit dem Abziehen fortfährt, indem man die schwache Säure aus den folgenden Flaschen in die ersten überfüllt und sich dort verstärken läßt; die hinteren Flaschen werden dann mit frischem Wasser nachgefüllt.

Fig. 114.



Das eben beschriebene Verfahren erfordert sehr viel Handarbeit und stört beim Ablassen und Umfüllen der Säure ganz ungemein den Zug durch das Oeffnen der Flaschenhälse; meist entweicht dabei eine Menge von sauren Gasen durch diese sowohl als durch die Pfannen- und Ofenthür, letzteres eben wegen des gestörten Zuges. Es ist daher in allen besseren Fabriken durch eine andere Einrichtung ersetzt, bei der die Flaschen auf einer geneigten Ebene terrassenförmig aufgestellt sind und nur die oberste mit Wasser gespeist wird, während nur aus der untersten starke Säure abgezogen wird[1]). Der aus der Pfanne oder Muffel

[1]) Kuhlmann hat diese Form zuerst eingeführt und Marsilly sie beschrieben in Ann. des Mines [5] 6, 100; Polyt. Journ. 136, 144, aber allerdings nicht für Absorption von Salzsäure, sondern für diejenige der aus Bleikammern entweichenden Gase.

kommende Gasstrom bewegt sich in umgekehrter Richtung, also seinem natürlichen Bestreben nach; er tritt zuerst in die stärkste Flasche, deren Inhalt er vollends sättigt, kommt dann mit immer weniger starker Säure in Berührung und trifft zuletzt auf ganz reines Wasser, welches den Rest der sauren Gase aufnimmt. Daß diese Einrichtung allein rationell ist, liegt auf der Hand. Man läßt dann an einem Ende reines Wasser continuirlich einfließen, und am anderen Ende ebenso starke Säure continuirlich abfließen, ohne alle weitere Handarbeit, als das Füllen der Ballons beansprucht, wenn man die Säure versenden will; zum Verbrauche fließt die Säure ganz selbstthätig in ihre Reservoire ab.

Es muß dabei also dafür gesorgt werden, daß die Flüssigkeit aus jeder Flasche in die nächst tiefere abfließen kann. Dazu dient schon eine Verbindung der Flaschen durch seitliche Stutzen. Weit besser aber ist es, die Flaschen so zu verbinden, daß die Säure nicht einfach von der einen in die andere überfließt, sondern so, daß die auf dem Boden der höheren Flasche befindliche, etwas schwerere und concentrirtere Flüssigkeit in die nächste oben einfließen muß. Dies erreicht man nun durch die in Fig. 114 gezeichnete Einrichtung der Flaschen[1]). Von den beiden Seitenöffnungen ist die eine mit einem gleich mit angeformten Steinzeugrohr verbunden, das bis fast auf den Boden der Flasche geht und es bewirkt, daß das Ueberfließen nur von da aus geschehen kann. Man stellt die Verbindung zwischen je zwei Flaschen durch Glasröhren her, die ihrerseits durch starke Kautschukröhren, die über die aufgewulsteten Ränder der Tubulaturen festgebunden sind, gedichtet werden; oder man läßt auch die seitlichen Tubulaturen sich nach oben biegen, und verbindet sie durch kleine von der einen zur anderen Flasche reichende Glasheber. Am allereinfachsten steckt man Kautschukpfropfen in die Tubulaturen hinein, durch welche ein kurzes gläsernes Verbindungsrohr geht.

Um hinreichenden Abfluß der Säure herzustellen, braucht man nur etwa 2 cm Fall für jede folgende Flasche zu lassen, braucht also für einen ganzen Strang nur etwa einen Meter Fall.

Zuweilen werden die Thonflaschen zur besseren Abkühlung der Gase in einen getheerten Holzkasten gestellt, in welchem kaltes Wasser an einem Ende einläuft; doch läßt sich dies nicht gut machen, wenn man sie, wie ja neuerdings immer, in terrassenförmiger Anordnung aufstellt. Man kann aber alsdann immer noch, wenn man will, z. B. im Sommer, Wasser über sie herabträufeln lassen, freilich mit dem Risico des Springens. Jedenfalls ist es zu empfehlen, die Thonflaschen durch ein Schutzdach vor der directen Wirkung der Sonnenstrahlen zu schützen.

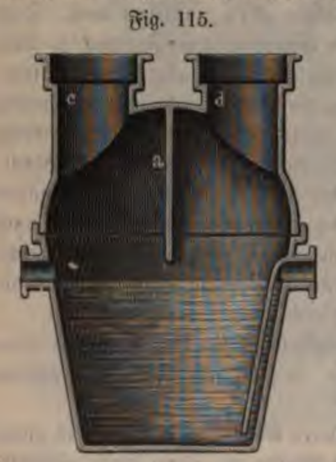
Wimpf (Deutsch. Pat. Nr. 58 413) construirt Salzsäure-Condensationsflaschen, wie Fig. 115 (a. f. S.) zeigt, aus einem getrennten Ober- und Untertheil. Der letztere enthält die Flüssigkeit; der erstere besitzt eine die beiden Stutzen *c* und *d* von einander trennende Scheidewand *a*, welche das Gas zwingt, in dünner Schicht über das Wasser hinzustreichen.

Eine Einrichtung, wobei man mit gewöhnlichen Woulff'schen Flaschen ohne Seitentubulaturen arbeiten und doch den Vortheil der systematischeren Con-

[1]) Die Figur (aus Wurtz' Dictionnaire entnommen) ist mangelhaft; der Wasserverschluß der Hülse ist zu verwerfen (s. o.) und das Rohr *d* sollte an die Seite mit angeformt sein, z. B. in Fig. 115 (a. f. S.).

densation und der Arbeitsersparniß großentheils erreichen kann, ist folgende. Es sind zwei Reihen von Flaschen, wie gewöhnlich, vorhanden; das Gas geht aber nur in einer derselben *A* hin, und in der anderen *B* zurück. Den nächsten Tag wechselt man die Rohrverbindungen und läßt das Gas zuerst in *B* eintreten, also in die Flasche zuerst, welche am vorigen Tage die letzte von allen war, und dann durch die Reihe *A* zurückgehen, welche jetzt mit frischem Wasser gefüllt ist. Alle Tage wird auf diese Weise umgewechselt. Sämmtliche Flaschen jeder Reihe werden auf einmal gefüllt und entleert. Sie haben nämlich jede am Boden einen Tubulus, über den ein Guttapercharohr gestreift ist, das unten in ein den Flaschen entlang laufendes Hauptrohr mündet; dieses liegt in einer Holzrinne, um Verbiegung durch die Erwärmung zu verhüten, und sein herausstehendes Ende ist für gewöhnlich nach oben gebogen; alle Flaschen stehen also dadurch mit einander und mit dem Hauptrohre in Verbindung. Am Ende der Schicht läßt man, wenn die betreffende Reihe Flaschen schon zweimal Gas bekommen hat und daher starke Säure enthält, durch Abbiegen des Endes des Hauptrohres die Säure aus allen Flaschen zusammen in einen Behälter oder in Transportflaschen fließen; dann biegt man das Rohr wieder aufwärts, und wenn man jetzt durch dieses oder durch irgend welchen der Mittelhälse Wasser einlaufen läßt, so müssen sich alle Flaschen zu gleicher Zeit füllen.

Fig. 115.



Zur Condensation der Pfannengase braucht man meist eben so viele Flaschen als für die **Muffelgase**, obwohl die ersteren viel reicher an HCl (durchschnittlich 600 g HCl pro Cubikmeter) und verhältnißmäßig kalt und feucht sind. 35 bis 50 Flaschen genügen daher für eine gewöhnliche (kleine) Pfanne, in der 1000 bis 1500 kg Salz täglich zersetzt wird.

Die viel verdünnteren, heißen und trockenen Ofengase sind dagegen viel schwerer zu condensiren, und man muß daher für die Muffel ebenso viele Flaschen als für die Pfanne anwenden, obwohl die Muffel nur ein halb mal so viel Säure wie die Pfanne liefert. Um die letzten Theile der Säure, welche durch bloßes Wasser in Flaschen sehr schwierig oder gar nicht zu verdichten sind, mit Sicherheit zu binden, wendete **Kuhlmann Kalkmilch** an, die sich in einem besonderen Apparate über Koks ergießt und dabei dem Gasstrome eine große Oberfläche darbietet [1]). Er that dies ebenfalls in Thonflaschen, aber mit einer sehr weiten, durch Deckel in Wasserverschluß bedeckten Oeffnung, in der sich zugleich der Ein-

[1]) Die specielle, von **Kuhlmann** benutzte und im Folgenden beschriebene Einrichtung wurde von **Marsilly** angegeben, als die Bewohner von Amiens sich wegen der aus **Kuhlmann's** Fabrik entweichenden Dämpfe beschwerten, und sie wurde dem Letzteren amtlich auferlegt (Annales des Mines 6 [5], 100; Polyt. Journ. 136, 129; Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 61).

Kunftrichter für die Kalkmilch befand. Durch diese Oeffnung wurde das Gefäß mit faustgroßen Stücken Koks vollständig angefüllt, während die Flüssigkeit etwa aus der halben Höhe der Flasche abfloß, so daß die obere Hälfte mit ihren Koksstücken dem Gase ausgesetzt war; die aus einem höheren Behälter continuirlich auf die Koks fließende Kalkmilch floß unten als Chlorcalcium ab. Die Gase der Pfanne eines Sulfatofens, in welchem 266 kg Salz mit 279 Schwefelsäure von 58 bis 60° zersetzt wurden (in was für Perioden?), gingen erst durch 66 gewöhnliche Flaschen, dann durch sechs Flaschen mit Kalkmilch; die des Calcinirofens zuerst durch 36 gewöhnliche Flaschen und dann durch vier Flaschen mit Kalkmilch, zuletzt noch durch einen mehrere Meter langen, mit gebranntem Kalk gefüllten Canal, ehe sie in den Kamin gelangten.

Man muß dieses in Kuhlmann's Fabriken früher angewendete Verfahren als sehr unzweckmäßig bezeichnen, und es ist unbegreiflich, wie noch lange nach Einführung der Gossage'schen Koksthürme eine so unpraktische „Erfindung" hat gemacht und theilweise gelobt werden können. Die ganze Einrichtung ist sehr complicirt, fortwährenden Störungen ausgesetzt, kann wegen der niedrigen Fallhöhe der Kalkmilch nur unvollkommen wirken und involvirt den Verlust alles Kalkes. Die belgische Commission hat (S. 68 des officiellen Berichtes) diese Methode eingehend geprüft und als unbrauchbar durchaus verworfen; selbst wenn man den Kalk fortwährend umrührte, was doch im Großen bei diesem Apparate nicht angeht, ging eine Menge uncondensirte Salzsäure fort, und die belgischen Fabriken sahen sich gezwungen, das Verfahren als unpraktisch wieder aufzugeben. Später hat denn auch Kuhlmann selbst den Kalk durch natürliches Bariumcarbonat (Witherit) ersetzt, um das dabei entstehende Chlorbarium zur Darstellung von Blanc fixe zu benutzen. In seiner Fabrik zu Roche-les-Amiens sind z. B. (nach Berichten in der Literatur) für jeden Sulfatofen 160 Condensationsflaschen vorhanden, von denen 30 kohlensauren Baryt enthalten, und schließlich gelangen die Gase noch in einen mechanischen Waschapparat, nämlich eine mit hölzernem Deckel verschlossene Cisterne, in der ein Rührapparat einen fortwährenden Regen von Wasser, in dem feingemahlenes Bariumcarbonat suspendirt ist, unterhält. Aus 100 Thln. Kochsalz von 92 Proc. soll man neben 140 Thln. Salzsäure von 21 bis 22° B. noch 20 Thle. an Baryt gebundene Säure erhalten. Selbst diese zweite Methode, die allerdings nach Stas' Bericht eine fast vollkommene Condensation bewirkt, ist in technischer Beziehung nicht empfehlenswerth; ganz abgesehen davon, daß sie an ein bestimmtes, nicht in großen Mengen für viele Fabriken zu beschaffendes Material, und an die Production eines nur in beschränktem Maße verkäuflichen Nebenproductes gebunden ist, wäre es doch viel einfacher und billiger, das Bariumcarbonat, das man dann gar nicht fein zu mahlen brauchte, in besonderen Apparaten mit der verdünnten Säure zu zersetzen, die man durch Anwendung eines Koksthurmes hinter den Flaschen erhalten könnte. Ja man braucht eben gar nicht schwache Säure darin zu erzeugen, sondern das Rationellste ist, sämmtliches Wasser gleich oben in den Koksthurm hinein, und aus diesem unten hinaus in die oberste Flasche einlaufen zu lassen; dadurch wird einmal das Gas im Koksthurm noch vollständig condensirt und zweitens die schwache Säure aus dem letzteren noch auf die volle Stärke gebracht.

Eine andere halbe, und daher unzweckmäßige, Einrichtung sind die „Cascadeflaschen“, von denen manchmal einige an das Ende der Reihen gestellt werden, nämlich Flaschen mit weitem Mittelhalse, in dem ein mit Koks gefüllter gelochter Trichter von Steinzeug hängt, über den Wasser herabträufelt; das Gas geht aber naturgemäß nicht durch diesen Trichter, sondern nur um ihn herum, und die ganze complicirte Einrichtung leistet daher sehr wenig.

Man kann annehmen, daß man für je 100 kg Salz 140 bis 146 Liter Wasser durch den Flaschenapparat laufen lassen muß, wenn man ausschließlich starke Säure erzeugt; in der Praxis, wo man viel schwache Säure zum letzten Auswaschen des Gases erzeugt, braucht man wohl das Doppelte.

Die Flaschencondensation für sich allein eignet sich nur für kleine Fabriken, und namentlich dann, wenn man besonders starke und reine Säure gewinnen will, kann sie durch die Combination von Steintrögen mit Koksthürmen ersetzt werden. Für die gleiche Menge zersetzten Kochsalzes sind bei größeren Fabriken die Thonflaschen, von denen man dann mehrere Hunderte haben muß, zuweilen kostspieliger als Koksthürme, beanspruchen viel mehr Bodenraum und Ueberwachung und sind wegen des oftmaligen Bruches von Flaschen häufig eine Quelle großer Unbequemlichkeit. Dies gilt in geringerem Grade von den Strängen für die Pfannensäure, als von denen für die Ofensäure; übrigens hängt dabei alles von der Güte der Flaschen ab, wie schon anfangs bemerkt. Der Zug wird in langen Flaschensträngen ungemein behindert, ohne daß man ein hinreichendes Aequivalent dafür bekäme, wie in den Koksthürmen, wo die Reibung stets mit Vermehrung der condensirenden Oberfläche Hand in Hand geht. Der Vortheil der besseren Abkühlung, den die Thonflaschen vor den größeren Steintrögen haben, wird durch die große Häufung der Apparate und Verbindungsfugen theilweise aufgewogen.

Der Hauptnachtheil der Flaschen, wenn sie für sich allein, nicht nur als Vorbereitung für Koksthürme benutzt werden, liegt immer darin, daß die Flüssigkeit und das Gas verhältnißmäßig sehr wenig Berührungspunkte mit einander haben. Wenn gar z. B. beim Verkitten der Hälse etwas von dem Theerkitt in die Flasche selbst getropft ist, so verhindert die dünne ölige Schicht, die sich dann auf der Flüssigkeit bildet, jene Berührung vollkommen, und diese Flasche wird überhaupt aufhören zu functioniren. Man kann dies übrigens schon daran merken, daß sie kalt bleibt, während die vorhergehende und nachfolgende warm sind. Bei Anwendung von Flaschen für sich allein ist aus diesen Gründen eine wirklich vollständige Condensation der Salzsäure ungemein schwierig.

Wenn dagegen die Flaschen, wie z. B. in dem unten zu beschreibenden Schaffner'schen oder Rohrmann'schen Systeme, noch durch einen Condensationsthurm ergänzt werden, und zugleich aus so gutem Material bestehen, daß ein Springen nicht leicht vorkommt, so eignen sie sich für alle außer den allergrößten Fabriken, in denen man nach englischer Weise aus jeder Pfanne das Maximum der Production anstrebt.

Kokstbürme.

Der wichtigste Fortschritt in der Salzsäure-Condensation war, wie schon früher erwähnt, die Erfindung der Kokstbürme (Gossage, 1836), das sind thurm- oder säulenförmige Apparate von Stein, Mauerwerk oder Steinzeug, die mit Koks oder auch einem anderen porösen Material gefüllt werden, über das ein fortwährender Regen von Wasser herabträufelt, während das Gas, aus welchem die Salzsäure zu entfernen ist, ebenfalls durch den Thurm streicht, und zwar am besten von unten nach oben, also in der dem Strome des Wassers entgegengesetzten Richtung. Gossage selbst hatte, wie aus seiner History of the Soda-Manufacture (1863), p. 27, hervorgeht, keinen pecuniären Vortheil von der allgemeinen Annahme seines Vorschlages, sondern im Gegentheil den durch die ersten kostspieligen Experimente verursachten Schaden.

Daß die Kokstbürme jetzt die Hauptgrundlage der Condensation in den meisten größeren Sodafabriken bilden, ist allgemein bekannt. Ihre Wirksamkeit erhellt aus folgender Betrachtung. Wenn die Luft nur sehr wenig Salzsäure enthält (0,003 Proc.), so erscheint sie bei feuchtem Wetter schon nebelig. Auch wenn man sie in schnellem Strome durch gut abgekühlte Röhren gehen läßt, so erscheint sie beim Austritte immer noch nebelig; aber wenn man sie durch klein zerbrochene Stücke Koks oder durch äußerst enge, feuchte Canäle durchströmen läßt, so tritt sie klar aus. Die schwebenden Säuretheilchen, welche zu klein sind, um herabzufallen, scheinen wie Niederschläge auf einem Papierfilter zurückgehalten zu werden. Es ist also wesentlich die Oberflächenwirkung, die sich hier nützlich erweist, und wenige Materialien bieten eine so große äußere und innere Oberfläche dar wie Koks. Uebrigens sind gerade die für Kokstbürme geeigneten Koks sehr dicht und entsprechend wenig porös, vergl. hierüber Bd. I, S. 468. Die innere Oberfläche der Koks wird überhaupt nicht direct ausgenutzt, da sich ihre Poren mit flüssiger Säure füllen und dem Gase keinen Durchgang gestatten; Steine oder Ziegel würden also ähnlich wirken; aber die Poren der Koks wirken doch indirect durch die fortwährende Diffusion zwischen der Säure von innen und dem frischen Wasser von außen. Uebrigens werden auch von manchen Fabriken feuerfeste Ziegel, von anderen eigenthümliche irdene Formstücke mit vielen Durchbohrungen angewendet (s. unten). Man findet auch, namentlich bei Flammöfen, Ziegel im unteren und Koks im oberen Theile der Thürme angewendet. Der Einfachheit wegen will ich sie trotzdem meist als „Kokstbürme" bezeichnen, wenn „Condensatoren" zu allgemein erscheint. Der Zweck der Ziegelfüllung ist theils der, dem bei Flammöfen unvermeidlichen Ruß weitere Durchgangsöffnungen zu geben, bis er sich abgesetzt hat, theils eine Entzündung der Koks durch allzu heiße Ofengase zu vermeiden.

Die Kokstbürme sind gewöhnlich viereckig, von 1 bis 6 qm Grundfläche und von 1,5 bis 36 m Höhe; sie werden theils einzeln für sich, theils zu mehreren mit einander verbunden gebraucht und können entweder mit der freien Luft oder mit dem Schornstein in Verbindung stehen. Natürlich sind diese Bedingungen nicht willkürlich, sondern richten sich nach den Umständen, z. B. nach der Größe der Beschickung von Salz, ob sie für Muffelöfen oder Flammöfen dienen und

[illegible] aus dem Calcinirofen sehr heiß herauskommen, so [illegible] eine längere Leitung sehr vortheilhaft; sonst [illegible] ganz heiß. Wollte man dies durch Anwendung [illegible] so würde man nicht nur verdünntere Säure be[illegible] sogar den Durchgang der Gase zu sehr erschweren. [illegible] namentlich wenn man nur starke Säure haben will, [illegible] aus den Sulfatöfen in einem einzigen Koksthurme [illegible] und man läßt darum zuweilen (früher viel häufiger [illegible] noch in einen Waschthurm (flushing tower oder post-[illegible] wenn ihnen die Salzsäure bis auf den letzten Rest entzogen [illegible] die resultirende, schwach saure Flüssigkeit als ganz werth[illegible] weglänft. Wo man hingegen die Gase aus der Pfanne [illegible] genügt es meist, einen einzigen hohen Koksthurm an[illegible] mit dem Schornstein gar nicht in Verbindung steht.

[illegible] werden durchgängig mit Recht als ein Uebel ange[illegible] möglich vermeiden sollte. Man ist auch in England immer [illegible] lieber die eigentlichen Condensationsthürme recht groß [illegible] und dann die Waschthürme ganz fortzulassen, nicht nur für [illegible] sondern auch für die Muffelöfen; bei Flammöfen geht dies aller[illegible]. Aber diese Vereinfachung hat auch ihre Schattenseiten. Der [illegible] Bericht für 1884, S. 87, theilt von einer sehr gut geleiteten [illegible] Folgendes mit. Einige der Oefen arbeiten mit je einem Waschthurme für [illegible] andere ohne Waschthurm; die ersteren geben eine Säure von [illegible] B., während man sie bei den letzteren nicht über 1,11 = 14° B. [illegible] darf, wenn man nicht Gefahr laufen will, über das gesetzliche [illegible] von HCl im Austrittsgase zu kommen.

[illegible] Fabrik wird die schwache Säure der Waschthürme zur Speisung der [illegible] benutzt, was überhaupt jetzt fast allgemein ist.

Die [illegible] können (nach A. Smith) mit folgenden Fehlern behaftet [illegible]. Wenn die Koks zu lose geschichtet oder die Stücke zu groß sind, so wird dem Gase [illegible] Widerstandsfläche entgegengesetzt; auch stürzen dann leicht [illegible] zusammen, bilden eine compactere Masse und lassen dem Gase [illegible] Weg durch einen anderen Theil des Querschnittes. In diesem [illegible] ein großer Theil des Thurmes ganz unthätig, und daher sind auch [illegible] große Koksthürme in ihrem wirksamen Theile nur sehr [illegible]. Ganz derselbe Fall tritt ein, wenn die Koks zu dicht gepackt sind. Dann wird dem Gase solcher Widerstand entgegengesetzt, daß es die doch immer vor[illegible] Stellen aufsucht. Ein sehr schlimmer Fall ist es, wenn die [illegible] aus dem Loth gewichen sind. Dann rinnt das Wasser nicht gleichmäßig [illegible], und das Gas steigt natürlich gerade hauptsächlich an der trockenen [illegible], wo es weniger Widerstand findet. Ein sehr großer Thurm, mit viel [illegible] gespeist, kann dadurch werthlos werden. Ein solcher Fall trat z. B. in [illegible] Fabrik bei Newcastle ein. Man half dort dem Uebelstande wenigstens theil[illegible] dadurch ab, daß man an der gesenkten Seite hölzerne Horizontal-Scheide[illegible], die das Wasser zwangen, nach der anderen Seite des Thurmes

hinüberzufließen. Sehr häufig sind die Thürme überhaupt zu klein. Einigermaßen kann man diesem Uebelstande durch vermehrten Wasserzufluß abhelfen, aber nur bis zu einem gewissen Grade. Die Condensation erfordert nämlich eine gewisse Zeit und kann, wenn die Thürme nicht hoch genug sind, durch keine noch so große Wassermenge vollständig erreicht werden. Ein großer Koksthurm arbeitet also immer vortheilhafter als ein kleiner. Es sind Fälle vorgekommen (gewiß nur in sehr schlecht gefüllten Thürmen!), wo ein kräftiger Strom Wasser herabfiel und nur ganz schwach sauer unten anlangte, während das Gas oben stark sauer entwich. Wenn zu viel Wasser herabfließt, kann dadurch sogar die Oberfläche der Koks verringert und ihre Wirksamkeit verschlechtert werden. Auch die Vertheilungsvorrichtungen für das Wasser, ehe es auf die Koks strömt, sind häufig sehr unvollkommen. Sehr wichtig ist es auch, daß das Gas immer in entgegengesetzter Richtung mit dem Wasser gehen, also immer aufsteigen soll. Condensatoren mit einer Scheidewand im Innern, in denen das Gas erst aufsteigt und dann absteigt, sind mithin fehlerhaft construirt. In dem ersten Blaubuche der englischen Fabrikinspection ist ein bezeichnender Fall aufgeführt, wo ein solcher, sehr schlecht wirkender Koksthurm sofort zur richtigen Function gebracht wurde, als man das oben angelangte Gas durch einen Röhrenstrang nach unten führte und dann wieder in der zweiten Abtheilung aufsteigen ließ.

Der Zug durch die Koksthürme darf nicht zu stark sein; denn wenn das Gas zu schnell durchgesogen wird, so kann die Condensation nicht vollständig sein. Dieser Uebelstand tritt natürlich nicht leicht bei solchen Thürmen ein, welche mit der freien Luft in Verbindung stehen, die man aber gewöhnlich nur für Condensation der Pfannensäure benutzen kann. Zur Condensation der Ofensäure, oder beider zusammen, braucht man stärkeren Zug, noch mehr bei Anwendung von Flammöfen, und muß dann die Koksthürme mit einem hohen Schornstein verbinden. Es hat sich gezeigt, daß in einer nordenglischen Fabrik diejenigen Thürme, welche dem Schornstein am nächsten lagen, also den stärksten Zug hatten, viel schlechter condensirten als die entfernter angebrachten. Durch passende Schieber sollte man diesem schon abhelfen können.

Man giebt in England zuweilen an, daß der Temperaturunterschied zwischen Boden und Decke des Koksthurmes bei guter Function desselben mindestens 50° betragen solle; doch finden sich alle möglichen Abweichungen von dieser Regel (vergl. S. 263).

Der Umstand, daß hohe Koksthürme als Kamine wirken, hat einmal zu einem großen Unglück geführt. In den Friar's Goose Chemical Works bei Newcastle-on-Tyne bestanden sechs Koksthürme von 75 Fuß Höhe (22,9 m). An einem Sonntag Abend, am 26. Juli 1891, brach in einem dieser Thürme Feuer aus; er stürzte ein, zerschmetterte im Umfallen auch drei andere Thürme, und sieben Menschen kamen dabei ums Leben. Diese Thürme gehörten zu Deacon'schen Ueberdrucköfen (S. 164), und das Unglück geschah augenscheinlich in Folge davon, daß der Thurm durch einen früher entstandenen, wohl nicht gut reparirten Spalt in dem Boden der Muffel heiße Luft und Feuergase aus den Feuerzügen ansog, die während des Stillstandes der Arbeit (seit Samstag Mitternacht) den Koksthurm austrocknete und schließlich die Koks zur Entzündung

brachte. Um ein ähnliches Unglück in Zukunft zu verhüten, wurde dort und in allen anderen Fabriken der United Alkali Company ein besonderer Absperr-Schieber zwischen der Muffel und dem Koksthurm angebracht.

Ganz große Koksthürme kann man nicht mehr viereckig machen, weil man nicht genügend große Steine dafür auftreiben kann, sondern man macht sie dann sechs- oder achteckig (vergl. S. 290). In Lancashire, wo man solche Thürme öfters antrifft, werden sie stets nach dem S. 285 beschriebenen Systeme gebaut, nur daß dabei selbstverständlich die Stoßkanten nicht im Winkel von 45°, sondern in den, einem Sechs- oder Achteck entsprechenden Winkeln zugerichtet werden; ebenso umspannen natürlich die gezeigten Eckklammern einen größeren als einen rechten Winkel, sind aber sonst ganz wie sonst construirt. Dies geht übrigens aus der S. 290, Fig. 110 u. 111, gezeigten Gestalt und Verankerung des Bodensteines solcher Thürme hervor.

Vielleicht der größte existirende Koksthurm steht in den Runcorn Soap and Alkali Works und sind mir darüber von der Fabrik folgende Angaben gemacht worden. Der achteckige Thurm ist 66 engl. Fuß = 20,1 m hoch (ohne Fundament). Er dient für Sulfatöfen, die täglich 50 Tonnen Salz verarbeiten, und nimmt sowohl das Pfannen- als auch das Muffelofengas auf. Die Füllung besteht aus härtesten Schmelzkoks, gut ausgesucht und von Hand eingelegt; das Wasser wird aus einem oben befindlichen kreisförmigen Behälter durch Kipptröge und Wasserverschlüsse (vergl. unten) aufgegeben. Vorkühlung, Tröge und Waschthurm sind nicht vorhanden; das Gas kommt mit 104° C. an und kühlt sich in dem unteren leeren, 1,8 m hohen Raume großentheils ab, wobei viel Wasserdampf entsteht, der die Condensation sehr unterstützt. Die Temperatur der abfließenden Säure ist 61°, ihre Stärke 1,137 (= 17,3° B.; wohl kaum regelmäßig!). Auf die Tonne Salz bekommt man angeblich 400 Gallonen solcher Salzsäure = 1816 Liter = 2065 kg. (Hier scheint ein Irrthum vorzuliegen, da diese Zahl unmöglich hoch ist.) Das Austrittsgas enthält 0,38 Gran HCl pro Cubikfuß = 0,87 g pro Cubikmeter (nach einer anderen Angabe nur 0,15 Gran = 0,35 g pro Cubikmeter).

Der englische amtliche Bericht für 1887, S. 45, erwähnt allein drei Fabriken, die in jenem Jahre solche große Thürme erbauten. Die eine davon ersetzte sechs alte Thürme von 6 × 6 × 50 Fuß (das früher in Lancashire gebräuchlichste Maß) durch zwei achteckige Thürme von 62½ Fuß (= 19,05 m) Höhe und 17½ Fuß (= 5,33 m) Durchmesser, entsprechend zusammen einem Cubikinhalt von 28 500 Cubikfuß (= 807 cbm) gegenüber dem früheren von 11 000 Cubikfuß (= 311 cbm); dies bedeutet 200 Cubikfuß (= 5,66 cbm) für jede wöchentlich zersetzte Tonne Salz, d. h. weitaus den größten in Lancashire vorhandenen Condensationsraum.

Die Einschaltung von S t e i n t r ö g e n (Construction derselben, S. 283 ff.) zwischen den Oefen und Koksthürmen ist nicht unbedingt nothwendig, und es läßt sich auch ohne sie vollkommene Condensation, selbst zu ziemlich starker Säure, erzielen. Dennoch muß ich sie (oder entsprechend viele Thonflaschen) entschieden schon im Allgemeinen, aber namentlich für deutsche Verhältnisse empfehlen, wo man vieler Salzsäure für den Handel benöthigt. Bei alleiniger Anwendung

von Koksthürmen kann man die Salzsäure zwar stark genug für den eigenen Gebrauch (17 bis 18° Baumé = 13 bis 14° T.), aber nicht für den deutschen Handel (21 bis 22° Baumé = 17 bis 18° T.) gewinnen, wenn man es nämlich vermeiden will, eine irgend beträchtliche Menge von schwacher, werthloser Säure (Waschwasser) zu erhalten. Es liegt auf der Hand, daß wenn man im ersten Thurme den Wasserzufluß verringert, man in diesem zwar concentrirte Säure erhalten wird; aber dann muß man unbedingt in dem zweiten Thurme mehr Wasser zufließen lassen, um vollständige Condensation zu erzielen, und es wird überhaupt mehr Gas unabsorbirt aus dem ersten Thurme in den zweiten entweichen (S. 302). Die Praxis hat ergeben, daß bei Thürmen von richtiger Construction, auch ohne Steintröge, die Concentration nicht unter 18° B. (14° T.) zu fallen braucht, aber auch nicht gut über diesen Punkt getrieben werden kann, ohne daß der eben berührte Uebelstand eintritt. Wir haben schon früher (S. 263) gesehen, daß vermuthlich eine Haupturſache davon, daß man ohne Einschaltung von Trögen (oder Thonvorlagen) keine ganz starke Säure bekommt, darin liegt, daß die letztere nicht gut im Zustande der Bewegung von Tröpfchen in einem Luftstrome bestehen kann.

Die Zahl der Steintröge kann man etwa auf drei annehmen; man wird meist mit dieser Zahl seinen Zweck erreichen, geht aber öfters auf sechs, zuweilen noch weiter. In dem ersten verdichtet sich die meiste mit fortgerissene Schwefelsäure, und die darin erhaltene Säure ist also sehr unrein; die folgenden enthalten hinreichend reine und starke Salzsäure. Doch gilt dies nur für Pfannensäure; aus der Ofensäure ist die Schwefelsäure nie ganz zu entfernen, weil sie im Ofengase zum Theil als Anhydrid auftritt, dessen vollständige Condensation ungemein schwer ist. Bei einer größeren Anzahl von Trögen kann man sie mit Heberröhren verbinden und einen Strom Wasser oder verdünnte Säure in ihnen dem Strom des Gases entgegenfließen lassen, ganz wie es meist in den Thonflaschen geschieht. Dabei haben die Tröge doch manche Vorzüge vor den Thonflaschen: erstens größere Einfachheit und Haltbarkeit, und zweitens großen Durchmesser der Leitungsröhren; auch kann man diese seitlich, statt in Knieen, einmünden lassen, und dadurch den Zug weniger stören, verliert aber dabei an Raum für die Säure. Auch ist ihre Absorptionsfläche überhaupt größer (S. 269). Man muß also jedenfalls eine größere Anzahl von Thonflaschen, etwa 20 oder 30, oder noch mehr, statt weniger Tröge anwenden.

Als Beispiel für die Verbindung von Trögen und Thürmen geben wir in Fig. 116 (a. f. S.) die Skizze einer Condensationseinrichtung, wie sie zur vollkommenen Condensation der Salzsäure aus zwei englischen Muffelöfen ausreicht. Die zu Grunde liegende Wochenproduction beider Oefen zusammen beträgt im Durchschnitt 80 Tonnen wasserfreies Glaubersalz. Man sieht zunächst bei *a* den Röhrenstrang, welcher das Gas von den Oefen herleitet; er muß über den Oefen so hoch vertical aufgeführt sein, daß er von da bis in den ersten Steintrog *b* fortwährenden Fall (etwa 12 mm auf den laufenden Fuß) hat. Die Gase treten aus den Oefen in 37 cm weiten Thonröhren aus, welche entweder gesondert in die Cisterne *b* eintreten, oder sich schon vor derselben in einem Y förmigen Verbindungsstücke vereinigen; das sie gemeinsam fortsetzende Rohr muß dann 53 cm

lichte Weite haben, und diese Dimension ist auch für [illegible] heraus in den Rohrleitungen beizubehalten. Es ist besser, beide 37 [illegible] Stränge c' und e. den Trog b einzuführen, weil man dann beim Stillst[illegible] der weit voll- [illegible] beschriebene Einrich-

Fig. 116.

[illegible] hölzernen Behälter f, [illegible] so zwar, daß zwischen [illegible] Behälters noch Mannshöhe [illegible] in der später zu beschrei-

[illegible] Sammeltrögen h, h_1 abgelassen; [illegible] Ablassen der Säure in die [illegible] diese Tröge müssen darum [illegible] rathen, der Säure aus ihnen [illegible] größten Nothfalle wird man [illegible]). Noch besser macht man [illegible] säure in die Tröge b, b_1 und b_2

[illegible] thürme.

[illegible] ist die für das Fundament. [illegible] sein; nicht nur ist die Last des [illegible] Reservoirs eine sehr bedeutende, sondern [illegible] Säure hat die Tendenz, den Boden rings- [illegible] selbst mürbe zu machen, und namentlich [illegible] von vornherein auf festen Baugrund [illegible] so wird man durch Einschlagen von Pfählen [illegible] Baugrund schaffen müssen; man verfährt [illegible] einen sehr hohen Fabrikschornstein zu bauen [illegible] Baugrunde legt man dann eine Schicht Asphalt, sei [illegible] Straßenpflasterungen gebraucht wird, oder aus dick [illegible] Sand bereiteter. Auch ein Schmelzgemisch von [illegible] wird, hat sich gut bewährt. Darüber kommt [illegible], das man entweder aus möglichst ebenen Bruch- [illegible] behauenen Quadern (etwa $0{,}6 \times 0{,}9$ m auf $0{,}45$ m [illegible] In beiden Fällen muß der verwendete Stein durchaus frei von [illegible] Salzsäure angreifbaren Steinarten sein; am besten [illegible] Bindemittel. Wenn man Quadern anwendet, [illegible] den ganzen Raum damit auszufüllen, sondern nur drei [illegible] zu errichten; am meisten empfiehlt sich dies für denjenigen [illegible] Boden heranfragt; denn man muß ja das Fundament des [illegible], daß man von seinem Boden aus noch Fall für die [illegible], und aus diesen in die Chlorentwickelungsapparate hat. [illegible] Weldon's System, also etwa 3,5 m (auswendig) hoch sind, [illegible] ganz im Niveau liegt, so wird man das Fundament von dem

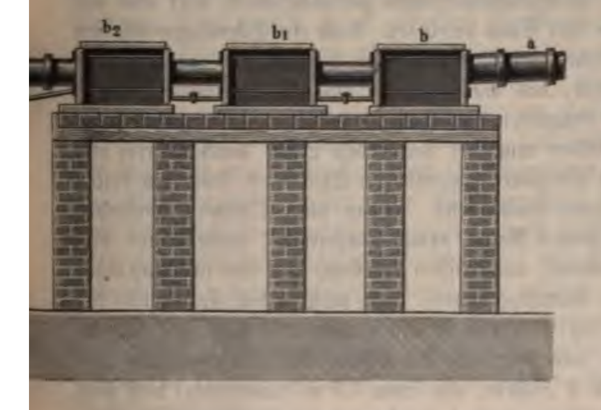
mit dem anderen in Verbindung stehende Röhre durch das Mannloch von d absperren und Nebenzug abhalten kann.

Die drei Steintröge b, b_1 und b_2 stehen am Boden mit einander in abschließbarer Verbindung durch 5 cm weite Thonröhren und haben außerdem jede noch einen Ablaßhahn. Das Thonrohr i verbindet sie mit den Sammelcisternen h und h_1 und gestattet, die in b, b_1 und b_2 condensirte Säure dorthin abfließen zu lassen, wenn man sie nicht direct aus den letzteren in Ballons abläßt. Nach den jedesmaligen localen Bedürfnissen wird man vielleicht nur den Inhalt von b nach h und h_1 ablassen, um ihn zur Chlorkalkfabrikation zu verwenden, dagegen die Säure aus b_1 und b_2 in Ballons zum Verkauf abziehen u. s. f.

Die Aufstellung der Tröge muß so eingerichtet sein, daß das Gas aus ihnen in den ersten Koksthurm noch anzusteigen hat; am besten legt man sie sogar tief genug an, um die Thurmsäure noch in sie fließen lassen zu können, muß aber dabei beachten, daß man auch noch Fall aus ihnen nach den Sammelcisternen h, h_1 behält. In der Zeichnung ist der letzterwähnte Fall nicht vorgesehen; aber überhaupt kann sich eine solche allgemeine Skizze nicht auf die Specialitäten der Niveaus einlassen, welche in jeder Fabrik nach den localen Umständen einzurichten sind.

Das Gas tritt dann in einen Koksthurm c von 2,1 m im Quadrat lichter Weite und 13,5 m Höhe, der als Hauptcondensator dient. Aus diesem tritt es oben heraus, wird in dem (wieder 33 cm weiten) Röhrenstrange c' nach abwärts geleitet und tritt unten in den Waschthurm d ein, der ebenso hoch als c ist, aber nur 1,2 m im Quadrat lichte Weite hat. Aus diesem tritt es wieder oben heraus, und geht in dem Röhrenstrange e abwärts in einen Zugcanal, welcher mit dem Schornstein in Verbindung steht. In diesem muß ein Schieber angebracht sein, der die Regulirung des Zuges durch die Thürme gestattet und nie weiter geöffnet wird, als eben nothwendig ist. Als passende Substanz dafür empfiehlt sich Glas oder Schiefer.

Anstatt das Gas, wie oben angegeben, zu leiten, ist es freilich viel einfacher, die Thürme c und d oben zu verbinden; das Gas steigt dann in c aufwärts,



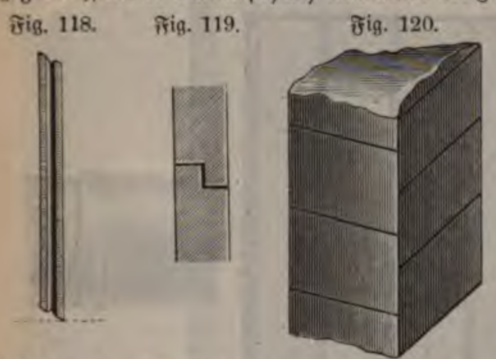
[illegible] gebaut, wie die oben (S. 283 ff.) [illegible] jeder der beiden beschriebenen [illegible] kommt jedoch hier noch die Dichtung [illegible] vor, welches die Sache etwas [illegible] (vier gleiche Seitensteine mit [illegible] Kautschukringes am Boden von [illegible] von 13 oder 15 mm Stärke [illegible] diese, wie oben beschrieben, in den [illegible] Bodenringes, und spannt sie senkrecht bis [illegible] man muß dann die Steine so herablassen, [illegible] richtige Stelle kommen. Die Horizontal- [illegible] gedichtet, welche man 24 Stunden lang in [illegible] (2 Thle.) und feingemahlenem Schwerspath [illegible] Der Zusatz des Schwerspaths geschieht nicht [illegible] auch weil sonst der Kitt zu schnell fest werden [illegible] nur ganz schwache Säure condensirt, braucht [illegible] Säurereservoir dient, Kautschukstränge zur [illegible] der ganze Rest des Thurmes kann mit [illegible] Eines ist sehr nöthig zu beachten: die Ober- [illegible] müssen eine schwache Neigung (etwa 25 mm) nach [illegible] sind sie glatt gearbeitet. Bei dieser Anordnung kann [illegible] der Thürme gelangen. Man vergesse auch nicht, [illegible] vor dem Zusammenfügen mit einer Bürste zu [illegible] kleines Steinchen oder grober Sand großen Schaden [illegible] durch die Eckstücke und Schraubenbolzen ist [illegible] Arbeit, weil jeder einzelne Theil derselben einer Unter- [illegible] die letzte Schraubenmutter angezogen worden ist. Es [illegible] werden, daß mit dem Thurme zugleich ein leicht zu [illegible] Gerüst in seinem Inneren aufsteigen muß, das den Arbeitern [illegible]

[illegible] Construction, wo die Seitensteine in die Endsteine eingefalzt [illegible] die Aufführung an sich leichter, weil die Steine in einander eingreifen, [illegible] ist die Verankerung ohne alle Umstände zu bewerkstelligen. Dieser [illegible] überwiegender hervor, als bei dem Bau von Säure- [illegible] Dagegen ist die Fugendichtung, namentlich der [illegible] weniger leicht und zuverlässig, weil die geringste Nachlässigkeit [illegible] einstemmenden Arbeiters sehr schädlich wirkt. Aus [illegible] wird zuweilen eine Art der Fugendichtung ausgeführt, welche an [illegible] und Zuverlässigkeit nichts zu wünschen übrig läßt. Man arbeitet eine [illegible] rings um die Kanten jedes Steines herum; die Figuren 108 [illegible] auch hier für die Bearbeitung der „Seiten“ und „Enden“ [illegible] wenn man die Oberseite identisch mit der Unterseite macht, abgesehen

[1] [illegible] empfiehlt es sich, hier der größeren Sicherheit gegen das Ausbrechen [illegible] den zum Durchgehen der Bolzen dienenden Rand noch etwas breiter zu halten, [illegible] der angegebenen 11 cm.

von der schwachen Neigung, welche die Horizontalkanten zeigen müssen. Der Kantenaufriß, Fig. 118, wird dies vollkommen deutlich machen. Es entsteht dadurch also ein rautenförmiger Canal überall, wo sich zwei Steine berühren. Sobald nun eine Schicht vollendet ist, gießt man geschmolzenen Schwefel in alle nach oben mündenden Oeffnungen; der Schwefel läuft natürlich auch in die horizontalen Rinnen und giebt vollkommene Sicherheit gegen alles Lecken von Säure oder Gas. Die Steine müssen jedoch vollkommen trocken sein, und nöthigenfalls durch ein kleines Feuer von Hobelspänen völlig getrocknet und etwas erwärmt werden; dies gilt auch von der Verbindung mit Theer-Thonkitt. Selbstverständlich würde der Schwefel schmelzen, wenn die Gase so weit über 112° heiß in den Thurm einträten, daß der Stein im Inneren auf diese Temperatur käme; dieser Fall ist aber bei Anwendung von Vorkühlung unmöglich. Auch darf ein so gedichteter Thurm nicht bedeutenden Erschütterungen ausgesetzt sein.

Früher pflegte man zuweilen die Horizontalkanten in Falzen zu arbeiten (Fig. 119), wobei man absichtlich die Ränder der Falzen nicht genau auf einander treffen ließ, um Theer-Thonkitt dazwischen bringen zu können; diese Construction ist aber nicht so gut als die eben beschriebene.


Fig. 118. Fig. 119. Fig. 120.

Man macht die vier Steine jeder Schicht nicht von gleicher Höhe, sondern läßt z. B. die „Seiten“ der ersten Schicht über die „Enden“ 30 cm hervorragen. In der nächsten Schicht werden die Steine von gleicher Höhe gemacht, aber gegen einander vertical verschoben, wie es beistehende Skizze, Fig. 120, zeigt und wie es auch in Fig. 116 (a. S. 306) angedeutet ist. Dadurch erreicht man viel besseren Verband, als bei rings herumlaufenden Schichtenstößen. Auf die Dichtung mit Schwefel hat dies keinen Einfluß, ebenso wenig auf die Bearbeitung der Steine, wie man sich bei näherer Betrachtung überzeugen wird. Nur muß man darauf achten, daß die beiden Ankerbolzen immer so vortheilhaft als möglich angebracht werden, um den Verband recht gut zu machen.

Früher baute man statt dessen Schichten von gleicher Höhe, ließ aber die „Seiten“ und „Enden“ von Schicht zu Schicht abwechseln.

Zur gleichmäßigen Vertheilung des Druckes der Schraubenbolzen bei den Koksthürmen benutzt man hölzerne Balken (etwa 15 cm Quadrat), welche der ganzen Höhe des Thurmes entlang gehen. In manchen Fällen findet man diese Bindebalken stärker genommen und dann zugleich zum Tragen der Wassercisterne dienend. Diese Bindebalken sind in Fig. 116 nicht gezeichnet, um sie nicht zu complicirt zu machen; sie sind aber vertical den Seiten des Thurmes entlang an den vier Ecken zu denken, so daß alle Schraubenbolzen durch sie hindurchgehen. Der Horizontaldurchschnitt in Fig. 121 wird dieses vollkommen deutlich machen.

Die einzelnen Schichten werden ganz ähnlich gebaut, wie die oben (S. 283 ff.) ausführlich beschriebenen Steintröge, und können nach jeder der beiden beschriebenen Constructionsweisen eingerichtet sein. Es kommt jedoch hier noch die Dichtung der Querfugen zwischen den einzelnen Schichten vor, welches die Sache etwas complicirter macht. Für die erste Construction (vier gleiche Seitensteine mit Kanten von 45° Neigung) bedarf man eines Kautschukringes am Boden von 25 mm Stärke, und senkrechter Kautschukstränge von 13 oder 15 mm Stärke zur Dichtung der Eckfugen. Man befestigt diese, wie oben beschrieben, in den vier Ecken des der Nuth angepaßten Bodenringes, und spannt sie senkrecht bis zum Oberbalken des Gerüstes aus; man muß dann die Steine so herablassen, daß die Verdichtungsstränge an ihre richtige Stelle kommen. Die Horizontalfugen werden durch Flanellstreifen gedichtet, welche man 24 Stunden lang in einem Brei aus Leinölfirniß, Mennig (2 Thle.) und feingemahlenem Schwerspath (3 Thle.) hat einweichen lassen. Der Zusatz des Schwerspaths geschieht nicht nur der Billigkeit halber, sondern auch weil sonst der Kitt zu schnell fest werden würde. Bei dem Waschthurme, der nur ganz schwache Säure condensirt, braucht bloß die unterste Schicht, welche als Säurereservoir dient, Kautschukstränge zur Dichtung der Längsfugen zu haben; der ganze Rest des Thurmes kann mit Flanell fertig gemacht werden. Eines ist sehr nöthig zu beachten: die Ober- und Unterkanten aller Steine müssen eine schwache Neigung (etwa 25 mm) nach innen haben; im Uebrigen sind sie glatt gearbeitet. Bei dieser Anordnung kann keine Säure nach dem Aeußeren der Thürme gelangen. Man vergesse auch nicht, sämmtliche Kanten der Steine vor dem Zusammenfügen mit einer Bürste zu reinigen, da ein einziges kleines Steinchen oder grober Sand großen Schaden anrichten könnte. Die Verankerung durch die Eckstücke und Schraubenbolzen ist eine ziemlich umständliche Arbeit, weil jeder einzelne Theil derselben einer Unterstützung bedarf, bis endlich die letzte Schraubenmutter angezogen worden ist. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß mit dem Thurme zugleich ein leicht zu entfernendes hölzernes Gerüst in seinem Inneren aufsteigen muß, das den Arbeitern zum Standpunkte dient.

Bei der zweiten Construction, wo die Seitensteine in die Endsteine eingefalzt sind, ist die Aufführung an sich leichter, weil die Steine in einander eingreifen, und namentlich ist die Verankerung ohne alle Umstände zu bewerkstelligen. Dieser Vortheil tritt hier noch viel überwiegender hervor, als bei dem Bau von Säuretrögen und Chlorentwicklern. Dagegen ist die Fugendichtung, namentlich der Horizontalfugen, weniger leicht und zuverlässig, weil die geringste Nachlässigkeit des den Theer-Thonkitt einstemmenden Arbeiters sehr schädlich wirkt. Aus diesem Grunde wird zuweilen eine Art der Fugendichtung ausgeführt, welche an Billigkeit und Zuverlässigkeit nichts zu wünschen übrig läßt. Man arbeitet eine V förmige Nuth rings um die Kanten jedes Steines herum; die Figuren 108 und 109 können auch hier für die Bearbeitung der „Seiten“ und „Enden“ dienen [1]), wenn man die Oberseite identisch mit der Unterseite macht, abgesehen

[1]) Doch empfiehlt es sich, hier der größeren Sicherheit gegen das Ausbrechen halber, den zum Durchgehen der Bolzen dienenden Rand noch etwas breiter zu halten, etwa 15 cm statt der angegebenen 11 cm.

zwei gegenüber liegende Steine über die darunter befindliche Schicht über und fassen sie durch entsprechende Einschnitte über zwei nach der darauf rechtwinkeligen Richtung vorstehende Steine hinaus, so daß das Ganze fest zusammengehalten wird; die Fig. 122 wird dies deutlicher machen. Was man an Eisen spart, wird hierbei freilich mehr als aufgewogen durch die Mehrkosten der Steine und der Arbeit; dafür sind aber Reparaturen hierbei überhaupt gar nicht nöthig und ein solcher Thurm wird so zu sagen ewig halten; diese Construction ist daher sehr zu empfehlen.

In vielen Fällen findet man statt der Steinthürme (und fand man früher noch viel öfter) Condensationsthürme aus **Ziegeln** erbaut; sehr selten jedoch in guten Fabriken zur Condensation von starker Säure, meist nur zu derjenigen von schwacher Säure oder als „Waschthürme". Sie kommen in der Anlage meist billiger zu stehen als Steinthürme, z. B. am Tyne, wo die Chamotteziegel sehr billig sind; aber sehr selten entsprechen sie allen Anforderungen, und ich habe es aus dem Munde eines sehr tüchtigen Fabrikanten, daß er nach fünfjährigen Versuchen darauf verzichtete, seine Ziegelthürme so dicht wie Steinthürme zu machen. Wem es demnach weniger darauf ankommt, bei der Anlage anfangs etwas zu ersparen, als ein dauerndes und nicht leicht reparaturbedürftiges Stück Arbeit herzustellen, der wird sich doch zum Bau von Steinthürmen entschließen; an vielen Orten Deutschlands dürften die Ziegelthürme nicht einmal den Vorzug der Billigkeit haben.

Fig. 122.

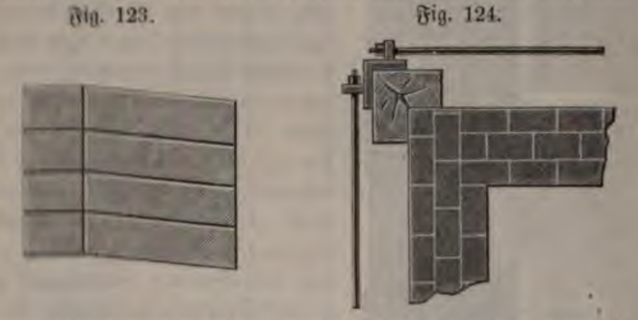


Als Material der **Ziegelthürme** dienen wohl meist feuerfeste Steine (Chamotteziegel), weil diese auch den Säuren meist (jedoch keineswegs immer) besser als gewöhnliche Mauerziegel widerstehen. Als Mörtel wendet man ein Gemisch von Theer und Kaolin oder Pfeifenthon an, und hält die Fugen so eng als möglich. Manchmal findet man einen Kernschacht und einen äußeren Mantel, welche durch eine Isolirschicht von Asphalt getrennt sind. Häufiger ist das Gemäuer massiv. In manchen Fabriken werden eigene Formziegel angewendet, welche 0,025 m Fall auf ihre Länge von 0,225 m haben. Dann sieht das Gemäuer im Verticaldurchschnitt wie in Fig. 123 (a. f. S.) aus; innen die schräg abfallenden Ziegel, außen eine halbe Dicke gewöhnlicher Ziegel. Am Boden würde man außen eine volle Ziegelstärke nehmen. Der Zweck der Abschrägung selbst ist einleuchtend; jedoch sollen, nach der Ansicht vieler Praktiker, solche Thürme keinen erheblichen Vorzug vor den aus lauter gewöhnlichen Ziegeln gebauten haben. Im

letzteren Falle macht man die Mauern am Tyne 45 cm (vier halbe Ziegel) stark auf 3 m über dem Boden, und 37 cm (drei halbe Ziegel) auf den Rest der Höhe. Es liegen je drei Schichten so, daß die lange Seite der Ziegel mit der Mauer parallel läuft; die vierte Schicht besteht immer aus langen Bindern, welche senkrecht zur Mauerdicke laufen. Zur besseren Versteifung des Baues und zugleich als Träger für den Wasserbehälter sind in den Ecken senkrechte Balken von 30 cm im Quadrat angebracht, welche in der in Fig. 124 im Horizontalschnitt gezeichneten Weise ausgeschnitten sind, so daß die Mauerecke in sie eingreift. Etwa alle 1,5 m der Höhe sind daran die angedeuteten gußeisernen Eckstücke angebracht, welche durch Schraubenbolzen zusammengezogen werden und dadurch die Verankerung des Thurmes bewerkstelligen. Man kann eine ähnliche Einrichtung selbst bei Steinthürmen an Stelle des in Fig. 116 (a. S. 306) gezeichneten Gerüstes anwenden. Der Boden des Thurmes wird immer von einer einzigen Steinplatte gebildet und er erhält über sein ganzes Innere und Aeußere mehrere Anstriche von Theer.

Man kann allenfalls Condensationsthürme auch aus gewöhnlichen Mauerziegeln bauen, die in heißem Theer getränkt und unmittelbar nach dem Heraus-

Fig. 123. Fig. 124.



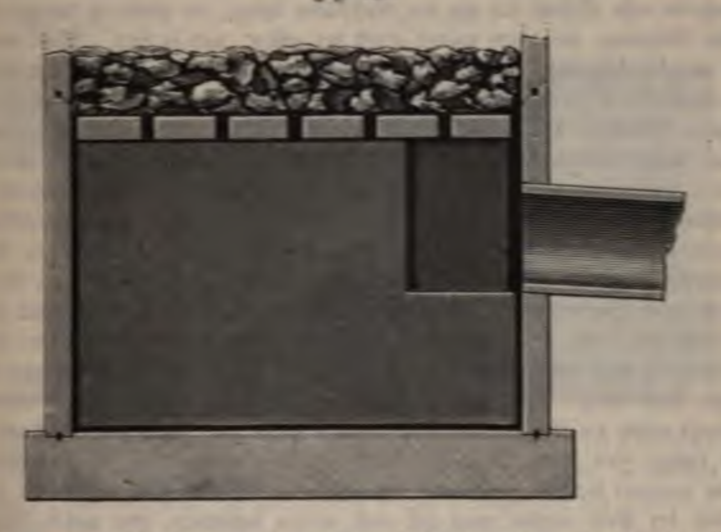
nehmen noch heiß verlegt werden. Durch das Gewicht der Ziegel selbst wird der heiße, zu Pech eingekochte Theer fest eingepreßt und dient beim Erstarren als Mörtel. Wenn man vorher getheerte Ziegel anwendet, so muß man die zu verbindenden Flächen erhitzen und unmittelbar vor dem Verlegen mit gewaschenem und dann scharf getrocknetem Kieselsand bestreuen. Dies ist nöthig theils zum Schutz gegen die Säure, theils gegen das Auseinandergleiten bei höherer Temperatur der Gase.

In England werden vielfach die „blauen“ Ziegel aus Staffordshire (Analyse S. 292) oder Wales gebraucht.

Die Waschthürme sind in vielen Fabriken nicht so hoch wie die ersten Condensationsthürme, dagegen viel breiter, oblong gebaut und haben mehrere (zwei oder drei) Zwischenwände, die letzteren mit Oeffnungen abwechselnd oben und unten, so daß das Gas einen auf- und absteigenden Weg machen muß. Sie stellen dann eigentlich drei oder vier neben einander gelegene Thürme vor. Bei Anwendung von Steinplatten hat diese Construction keine besonderen Vorzüge, dagegen empfiehlt sie sich mehr für Ziegelthürme, welche billiger in dieser Weise herzustellen sind.

Die Construction des Rostes, auf welchem die Koks aufruhen, ist dieselbe für alle beschriebenen Bauarten. Man pflegte den Rost früher aus feuerfesten Ziegeln von besonders harter Qualität zu wölben, wie man es noch in den meisten technischen Werken gezeichnet findet. Auch jetzt geschieht dies noch häufig; oft zieht man aber die in Fig. 125 und oben Fig. 121 (a. S. 312) gezeichnete und praktisch sehr gut bewährte Construction vor. Drei Steinplatten stehen auf der hohen Kante auf dem Bodensteine des Thurmes; sie reichen bis über das Gaseintrittsrohr in die Höhe (also etwa 1 m hoch), und stehen mit diesem parallel; die mittlere Platte, welche in der Zeichnung der Länge nach durchschnitten zu denken ist, hat vorn einen Ausschnitt, so daß das eintretende Gas sich zwischen allen vertheilt. Der Grundriß Fig. 121 (a. S. 312) macht dies noch deutlicher. Diese Platten (welche etwa 10 cm dick sein können) dienen als Träger der Rostplatten, welche 30 cm breit und 10 bis 15 cm dick sind und 65 cm von einander

Fig. 125.



abstehen. Fig. 121 ist ein Horizontalschnitt des Thurmes gerade über den Rostplatten, worin man auch die Träger derselben sieht. Bei sehr hohen Thürmen baut man weiter oben einen zweiten, manchmal sogar (bei 30 m Höhe) noch einen dritten Rost ein, um den Druck der Füllung auf den Bodenrost und auf ihre unteren Theile aufzuheben.

Wenn der Rost gewölbt sein soll, so führt man zunächst an den zwei Seiten des Thurmes, welche rechtwinkelig zu der Eintrittsseite des Gases stehen, zwei trockene Mauern von Chamottesteinen 225 mm dick und etwa 1 m hoch auf, und sprengt auf diesen eine Reihe von 225 mm starken Gurtbögen von einer Seite des Thurmes zur anderen, aber im Halbzirkel, damit der Druck nach unten, und nicht gegen die Seitenfliesen geht. Die Gurtbögen sind eine halbe Ziegelbreite breit (112 mm) und ebenso weit von einander abstehend, werden aber durch besondere Schlußsteine mit einander abgebunden, welche in Entfernungen

von höchstens 30 cm (oben auf dem Gewölbe von Centrum zu Centrum gemessen) von einem Gurtbogen zum anderen quer hinüber gehen und eine durchgehende Schicht bilden; es entstehen dadurch also gitterförmige Oeffnungen im Gewölbe. Die Schlußsteine sind in der Mitte je 225 mm lang, um von Mittel zu Mittel der Gurte zu reichen; die beiden äußersten aber 300 mm. Sie haben dieselbe Höhe, wie die Höhe der Gurte, also 225 mm, und sind oben etwa 90 mm, unten 42 mm stark. Die Zwickel der Bögen sind dann noch bis zum Bogenscheitel aufgemauert, um eine Ebene zu bilden, und dieses Mauerwerk ist durch eine um alle vier Seiten herumgehende 40 cm hohe und 112 mm starke Mauer abgebunden.

Die zur Füllung zu verwendenden Koks müssen von der besten und härtesten, silberweißen Qualität der Ofenkoks sein; Gaskoks sind unbedingt zu verwerfen, weil sie zu weich sind und bald oder später zerbröckeln würden (vergl. Bd. I, S. 468). Unmittelbar über den Rosten legt man ganz große Stücke, und zwar sucht man längliche Stücke aus, die man ganz regelmäßig und parallel legt, so daß die erste Schicht sich mit den Roststäben kreuzt, die zweite in darauf senkrechter Richtung, die dritte wieder gleich der ersten, und so fort. Man nimmt aber zu jeder folgenden Schicht kleinere Stücke und schließlich hauptsächlich Stücke von etwa 12 bis 15 cm Länge und 5 cm Dicke; immer mit Untermischung einiger größerer Stücke. Da die spätere Wirksamkeit des Koksthurmes hauptsächlich darauf beruht, daß sowohl das Wasser als das Gas gleichmäßig in ihm vertheilt werden, so kann man nicht genug Sorgfalt auf das Aussuchen und Anordnen der Koksstücke verwenden; das Einlegen derselben sollte nur einem ganz zuverlässigen Manne überlassen werden. Wenn jedoch ein Drittel des Thurmes in dieser regelmäßigen Weise gefüllt worden ist, so kann man die übrigen zwei Drittel einfach durch Hereinschütten von Koksbrocken füllen, welche von allem Mull durch ein Sieb mit 5 cm Oeffnung im Quadrat getrennt worden sind. Die Koksaufschüttung wird bis unmittelbar unter das Niveau des Gasaustrittsrohres fortgesetzt; nach einiger Zeit sinkt die Füllung um einige Centimeter zusammen. Anfangs geben die Koks an die Säure etwas Eisen und organische Substanz ab; nach einiger Zeit hört dies auf. Nach einigen Jahren muß die Koksfüllung wieder erneuert werden, was man daran merkt, daß der Zug zu schlecht wird. Anstatt der Koks wendet man hin und wieder besondere, mit vielen Löchern durchbohrte Ziegel an; auch wohl dünne Röhren von Thon, oder besondere Formstücke von der Art von Blumentöpfen, deren Boden und Seiten mit Löchern durchbohrt sind; diese Art der Füllung ist bei sorgfältiger Ausführung sehr wirksam, wird aber wegen ihrer Kostspieligkeit selten angewendet. Siehe jedoch unten bei Schaffner's, freilich nur kleinen, Condensationsthürmen und bei den „Plattenthürmen“.

Die sehr großen sechs- oder achteckigen Thürme, bei denen eine gleichmäßige Vertheilung des Gases weit schwerer als bei den kleineren ist, füllt man am besten mit Koksstücken von genau abgestuften Größen, aber in der Art, daß die größten Stücke in die Mitte und nach dem Rande zu, wo die Reibung des Gases größer ist, erheblich kleinere Stücke genommen werden.

Bei hohen Koksthürmen (über 15 m) ist es üblich, den Druck der oberen Schichten auf die unteren, wodurch der Koks der letzteren zermalmt werden kann,

dadurch aufzuheben, daß man etwa alle 10 m ein trockenes Ziegelgewölbe einsetzt, welches das Gewicht der darüber liegenden Kokssäule trägt und von der darunter befindlichen Schicht ableitet. Man kann dann auch jede dieser Abtheilungen für sich ausräumen und frisch packen, falls Mannlöcher dafür vorhanden sind. Dabei ist aber nicht zu übersehen, daß man den Druck der oberen Schichten als Seitenschub auf die betreffende Steinschicht, an die die Zwischengewölbe sich anlehnen, überträgt, was bei der im Ganzen auf keinen großen Seitenschub berechneten Constitution von Kokstürmen immerhin seine Bedenken hat.

Claus (Engl. Pat. 4108, 1882) wollte die Koks durch ein schwammiges, poröses, dabei aber säurebeständiges Material ersetzen, das man durch Verbindung von Kieselsäure in Form von „Ganister“ oder Kieselguhr mit einem mehrmals eine Basis enthaltenden Silicate erhalten sollte. Diese Erfindung scheint keinen Erfolg gehabt zu haben. Man braucht auch zu solchen Wirkungen gar kein poröses, sondern nur ein eine große Oberfläche besitzendes Material.

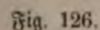


Fig. 126. Fig. 128.

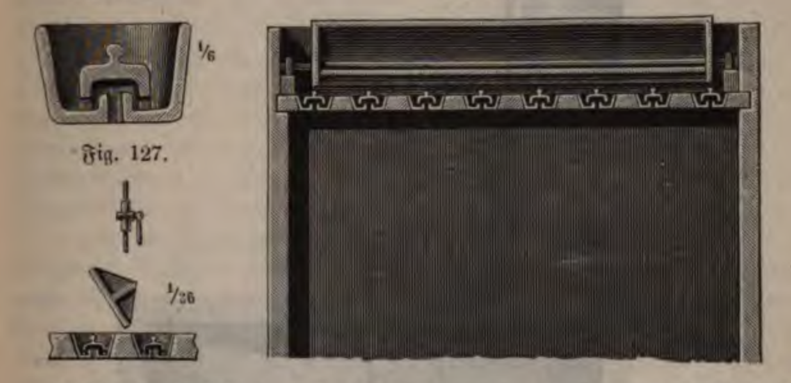


Fig. 127.

Nach dem Einfüllen der Koks kommt man zum Auflegen des Deckels. Er besteht aus einer oder zwei Steinplatten von $7^1/_2$ cm Dicke, in welcher eine Anzahl, z. B. 64 Löcher für den Thurm *c* und 9 Löcher für den Thurm *d* eingemeißelt sind, die sich nach unten etwas verjüngen und zur Aufnahme der thönernen Ueberlaufnäpfe, Fig. 126, dienen; die Fugen werden mit Mennigkitt gedichtet. Dies wird aus dem Durchschnitte in Fig. 127 klarer werden. Die Ueberlaufnäpfe bestehen aus zwei Theilen, dem eigentlichen Napfe mit der kurzen, 12 mm weiten Oeffnungsröhre im Centrum, und dem lose darauf sitzenden Deckel, welcher den Wasserverschluß bewerkstelligt. Der ganze Deckel wird mit einem Steinrande von 20 bis 30 cm Höhe umgeben und auf ihm der hölzerne Kipptrog befestigt (s. auch Fig. 128). Wenn derselbe seinen Inhalt über die eine Hälfte der Näpfe ausgeleert hat, so werden diese sich mit Wasser füllen, wovon aber alles ablaufen wird, was über dem Niveau des kleinen Centralrohres steht; die Einkerbungen in dem Deckel des Napfes gestatten dem Wasser nachzufließen, ohne das Gas herauszulassen, weil immer noch eine kleine Absperrungssäule von Wasser bleibt. Gerade dieses periodische Ueberlaufen ist für die gleichmäßige Benetzung der Koks am vortheilhaftesten. Sobald der Schaukeltrog sich entleert

von höchstens 30 cm (oben auf dem Gewölbe von Centrum zu Centrum gemessen) von einem Gurtbogen zum anderen quer hinüber gehen und eine durchgehende Schicht bilden; es entstehen dadurch also gitterförmige Oeffnungen im Gewölbe. Die Schlußsteine sind in der Mitte je 225 mm lang, um von Mittel zu Mittel der Gurte zu reichen; die beiden äußersten aber 300 mm. Sie haben dieselbe Höhe, wie die Höhe der Gurte, also 225 mm, und sind oben etwa 90 mm, unten 42 mm stark. Die Zwickel der Bögen sind dann noch bis zum Bogenscheitel aufgemauert, um eine Ebene zu bilden, und dieses Mauerwerk ist durch eine um alle vier Seiten herumgehende 40 cm hohe und 112 mm starke Mauer abgebunden.

Die zur Füllung zu verwendenden Koks müssen von der besten und härtesten, silberweißen Qualität der Ofenkoks sein; Gaskoks sind unbedingt zu verwerfen, weil sie zu weich sind und bald oder später zerbröckeln würden (vergl. Bd. I, S. 468). Unmittelbar über den Rosten legt man ganz große Stücke, und zwar sucht man längliche Stücke aus, die man ganz regelmäßig und parallel legt, so daß die erste Schicht sich mit den Roststäben kreuzt, die zweite in darauf senkrechter Richtung, die dritte wieder gleich der ersten, und so fort. Man nimmt aber zu jeder folgenden Schicht kleinere Stücke und schließlich hauptsächlich Stücke von etwa 12 bis 15 cm Länge und 5 cm Dicke; immer mit Untermischung einiger größerer Stücke. Da die spätere Wirksamkeit des Koksthurmes hauptsächlich darauf beruht, daß sowohl das Wasser als das Gas gleichmäßig in ihm vertheilt werden, so kann man nicht genug Sorgfalt auf das Aussuchen und Anordnen der Koksstücke verwenden; das Einlegen derselben sollte nur einem ganz zuverlässigen Manne überlassen werden. Wenn jedoch ein Drittel des Thurmes in dieser regelmäßigen Weise gefüllt worden ist, so kann man die übrigen zwei Drittel einfach durch Hereinschütten von Koksbrocken füllen, welche von allem Mull durch ein Sieb mit 5 cm Oeffnung im Quadrat getrennt worden sind. Die Koksaufschüttung wird bis unmittelbar unter das Niveau des Gasaustrittsrohres fortgesetzt; nach einiger Zeit sinkt die Füllung um einige Centimeter zusammen. Anfangs geben die Koks an die Säure etwas Eisen und organische Substanz ab; nach einiger Zeit hört dies auf. Nach einigen Jahren muß die Koksfüllung wieder erneuert werden, was man daran merkt, daß der Zug zu schlecht wird. Anstatt der Koks wendet man hin und wieder besondere, mit vielen Löchern durchbohrte Ziegel an; auch wohl dünne Röhren von Thon, oder besondere Formstücke von der Art von Blumentöpfen, deren Boden und Seiten mit Löchern durchbohrt sind; diese Art der Füllung ist bei sorgfältiger Ausführung sehr wirksam, wird aber wegen ihrer Kostspieligkeit selten angewendet. Siehe jedoch unten bei Schaffner's, freilich nur kleinen, Condensationsthürmen und bei den „Plattenthürmen“.

Die sehr großen sechs- oder achteckigen Thürme, bei denen eine gleichmäßige Vertheilung des Gases weit schwerer als bei den kleineren ist, füllt man am besten mit Koksstücken von genau abgestuften Größen, aber in der Art, daß die größten Stücke in die Mitte und nach dem Rande zu, wo die Reibung des Gases größer ist, erheblich kleinere Stücke genommen werden.

Bei hohen Koksthürmen (über 15 m) ist es üblich, den Druck der oberen Schichten auf die unteren, wodurch der Koks der letzteren zermalmt werden kann,

dadurch aufzuheben, daß man etwa alle 10 m ein trockenes Ziegelgewölbe einsetzt, welches das Gewicht der darüber liegenden Kokssäule trägt und von der darunter befindlichen Schicht ableitet. Man kann dann auch jede dieser Abtheilungen für sich ausräumen und frisch packen, falls Mannlöcher dafür vorhanden sind. Dabei ist aber nicht zu übersehen, daß man den Druck der oberen Schichten als Seitenschub auf die betreffende Steinschicht, an die die Zwischengewölbe sich anlehnen, überträgt, was bei der im Ganzen auf keinen großen Seitenschub berechneten Constitution von Koksthürmen immerhin seine Bedenken hat.

Claus (Engl. Pat. 4108, 1882) wollte die Koks durch ein schwammiges, poröses, dabei aber säurebeständiges Material ersetzen, das man durch Verbindung von Kieselsäure in Form von „Ganister“ oder Kieselguhr mit einem mehrmals eine Basis enthaltenden Silicate erhalten sollte. Diese Erfindung scheint keinen Erfolg gehabt zu haben. Man braucht auch zu solchen Wirkungen gar kein poröses, sondern nur ein eine große Oberfläche besitzendes Material.

Fig. 126. Fig. 128.

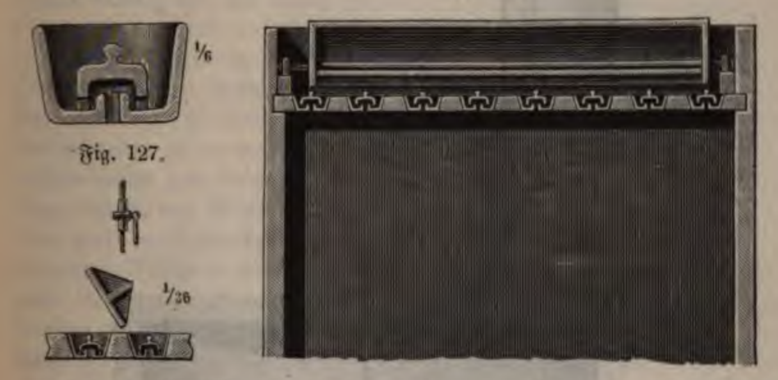


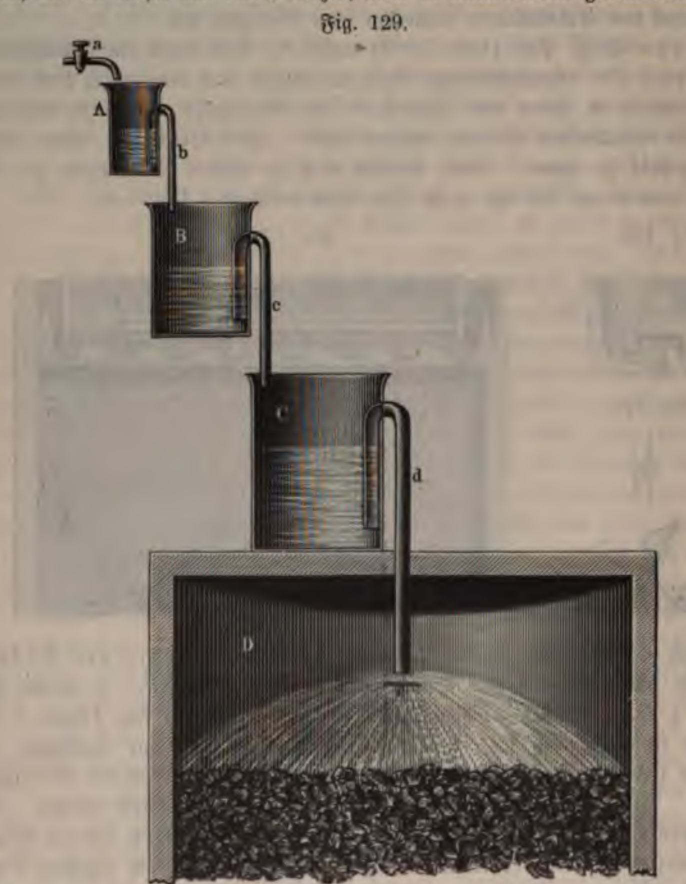
Fig. 127.

Nach dem Einfüllen der Koks kommt man zum Auflegen des Deckels. Er besteht aus einer oder zwei Steinplatten von $7\frac{1}{2}$ cm Dicke, in welcher eine Anzahl, z. B. 64 Löcher für den Thurm *c* und 9 Löcher für den Thurm *d* eingemeißelt sind, die sich nach unten etwas verjüngen und zur Aufnahme der thönernen Ueberlaufnäpfe, Fig. 126, dienen; die Fugen werden mit Mennigkitt gedichtet. Dies wird aus dem Durchschnitte in Fig. 127 klarer werden. Die Ueberlaufnäpfe bestehen aus zwei Theilen, dem eigentlichen Napfe mit der kurzen, 12 mm weiten Oeffnungsröhre im Centrum, und dem lose darauf sitzenden Deckel, welcher den Wasserverschluß bewerkstelligt. Der ganze Deckel wird mit einem Steinrande von 20 bis 30 cm Höhe umgeben und auf ihm der hölzerne Kipptrog befestigt (s. auch Fig. 128). Wenn derselbe seinen Inhalt über die eine Hälfte der Näpfe ausgeleert hat, so werden diese sich mit Wasser füllen, wovon aber alles ablaufen wird, was über dem Niveau des kleinen Centralrohres steht; die Einkerbungen in dem Deckel des Napfes gestatten dem Wasser nachzufließen, ohne das Gas herauszulassen, weil immer noch eine kleine Absperrungssäule von Wasser bleibt. Gerade dieses periodische Ueberlaufen ist für die gleichmäßige Benetzung der Koks am vortheilhaftesten. Sobald der Schaukeltrog sich entleert

hat, füllt sich die andere Hälfte, kippt um und tränkt nun die andere Hälfte des Koksthurmes.

Statt der eben beschriebenen, sehr empfehlenswerthen, Anordnung von Schaukeltrog und Ueberlaufnäpfen hatte man früher und findet man zuweilen noch jetzt nur einfache Oeffnungen in der Deckelplatte, welche bei irgend vorkommender Nachlässigkeit im Zulaufenlassen des Wassers Gas ausströmen ließen. Eher geht es noch an, die Löcher mit einem kurzen, oben in einen Knoten gebundenen Stricke

Fig. 129.



auszufüllen. An vielen Orten läßt man das Wasser durch eine einzige Oeffnung mit heberförmiger Biegung auf eine 60 bis 90 cm tiefer angebrachte „Spritzplatte“ herabfallen, welche es in dem Thurme herumschleudert. Dies wirkt aber lange nicht so vollkommen, als die oben beschriebene Einrichtung.

Es ist kaum nöthig zu sagen, daß statt des einfachen Schaukeltroges (der sich übrigens auch in großen Fabriken noch vorfindet) complicirtere und sicherer wirkende Vorrichtungen zur Speisung des Koksthurmes angewendet werden können, also entweder Reactionsräder oder noch weit besser stehende Ueberlaufvorrichtungen,

wie sie Bd. I, S. 477 für den Gay-Lussacthurm beschrieben worden sind. Ich verweise darauf für alle Einzelheiten.

Raulin (Sep.-Abdr. aus den Verh. der Société d'Agriculture etc. de Lyon, Sitz. vom 2. Juni 1882) beschreibt einen Vertheilungsapparat, der wohl Beachtung in der Praxis verdient, jedenfalls in solchen Fällen, wo eine intermittirende Befeuchtung der Absorptionsflächen angebracht ist. Ich gebe seine Idee in etwas praktischerer Anordnung wieder. In Fig. 129 bedeutet A ein kleines Gefäß, mit entsprechend engem Heber b, der sich auch bei sehr geringem Zuflusse aus dem Hahne a füllen und das Gefäß A in regelmäßigen Zwischenräumen entleeren wird. Die Flüssigkeit ergießt sich nach dem Gefäße B, welches sich in stoßweisen Absätzen füllen wird, wodurch, wenn der Unterschied zwischen den Rohrweiten nicht zu groß ist, der Heber c schließlich zum Fließen gebracht werden wird, natürlich in längeren Intervallen als b. Durch Verengerung der äußeren Heberschenkel gegenüber den inneren, wie die Figur es zeigt, kann diese Function erheblich befördert werden. Dieses Spiel setzt sich mit immer weiteren Hebern beliebig fort, mit immer selteneren Ausfluß und immer größeren Flüssigkeitsmengen. Raulin giebt dafür folgende Abstufungen an. Die Ausflußöffnung des Hebers im ersten Gefäße A soll 4 mm Durchmesser haben; der Heber im zweiten Gefäße B mindestens 25 cm Länge und höchstens 10 mm Ausflußöffnung; der Heber im dritten Gefäße 40 cm Länge und höchstens 20 mm Ausflußweite; im vierten Gefäße 60 cm Länge und 30 mm Ausflußweite; im fünften Gefäße 1 m Länge und 40 mm Ausflußweite; im sechsten Gefäße 1,20 m Länge und 50 mm Weite. Meist werden zwei bis drei Gefäße genügen. 2 bis 3 cm unter der Ausflußöffnung des letzten Hebers, also in der Figur d, ist eine horizontale Scheibe e vom dreifachen Durchmesser der Ausflußöffnung befestigt, gegen die der ausfließende Strahl anprallt und dadurch die Flüssigkeit in glockenförmiger Ausbreitung vertheilt. Der Durchmesser dieser Glocke muß beim ersten Ausfluß der Weite des Thurmes D entsprechen, und kann man für den Radius R die erforderliche Höhe H des Gefäßes C für einen Heber von der Länge l und dem Durchmesser d nach folgender Formel berechnen:

$$R = 6\,H\sqrt{\frac{d}{l + 54\,d}}.$$

Die Höhe von e über der Kopffläche in D muß durch den Versuch gefunden werden; jedenfalls soll sie nicht über $^1/_2$ H betragen. So wie der Heber unter geringere Druckhöhe kommt, zieht sich die Flüssigkeitsglocke zusammen, so daß schließlich die ganze Oberfläche des Koks, und zwar in fast gleichmäßiger Art befeuchtet wird, was sich in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt.

Sämmtliches Holz-, Eisen- und Steinwerk der Salzsäurethürme wird mit einem zweimaligen Anstriche von Theer oder noch besser Theerfirniß (s. oben) versehen, der einmal jährlich zu erneuern ist.

Die condensirte starke Säure fließt durch einen Thonhahn dicht über dem Bodensteine des Thurmes ab und wird durch Thonröhren nach den Sammelcisternen geleitet. Die schwache Säure aus den Waschthürmen läßt man entweder ganz weglaufen, oder sammelt sie zu irgend welchem Gebrauche auf, oder man pumpt sie auf die starken Koksthürme auf (s. u.).

Die Verbindung zwischen Trögen und Thurm kann auch in der Weise geschehen, welche in Fig. 130 nach Schrader (Polyt. Journ. **170**, 183) abgebildet ist. Es bedeutet darin *A* das Fundament des Thurmes, *B* den unteren Theil des eigentlichen Thurmes, aus Sandsteinplatten; *rr* Roste aus eben solchen, auf denen die Koksfüllung ruht; *C* Gaskammer, in der sich zugleich die flüssige Salzsäure ansammelt und durch *i* nach dem Troge *D* abläuft; *b* gläsernes (besser thönernes) Ueberlaufrohr von diesem nach dem Kasten *E*. Das Salzsäure enthaltende Gas geht natürlich umgekehrt erst nach *E*, dann durch *a* nach *D*, und durch *a'* nach dem Thurme.

Ein Beispiel von Condensationsthürmen einer großen Fabrik ist dasjenige, welches in Fig. 131 und 132 gezeichnet ist, und die Koksthürme für das Pfannengas in der bekannten Allhusen'schen Fabrik zu Gateshead-on-Tyne wiedergiebt, nach dem ersten Jahresberichte der englischen Fabrik-Inspection.

Der Durchschnitt Fig. 131 zeigt nur einen Thurm; es sind deren jedoch, zur größeren Stabilität, je sechs für ebenso viel Sulfatpfannen in zwei Reihen

Fig. 130.



von je drei zusammengebaut, wie es Fig. 132 im Aufriß zeigt. In Fig. 131 ist *a* die Sulfatpfanne, welche dort stündlich 533 kg Salz, also in 24 Stunden jede beiläufig 12,8 Tonnen verarbeiten. *b* ist der Röhrenstrang, aus feuerfestem Thon porös gebrannt und in Theer gekocht wie oben beschrieben. *dd* ist der Koksthurm selbst, dessen innere Weite 1,53 m im Quadrat ist; der Querschnitt ist also = 232 qdm. Die Höhe der Basis ist 1,65 m; diejenige des Steinthurmes selbst 30,83 m, diejenige des Wasserbehälterhauses 4,60, und das Rohr *k* zum Entweichen der Gase ist noch 0,95 m höher als das Dach dieses Hauses. Die Koksäule ist in diesem Falle, wie oben angegeben, durch eingeschaltete Ziegelbögen *ee* in drei Theile getheilt, namentlich um nicht durch den großen Druck der oberen Schichten die unteren zu sehr zu zerdrücken; bei weniger hohen Thürmen findet man diese Einrichtung nicht. *i* ist die Austrittsöffnung für die unverdichteten Gase durch das Zugrohr *k*; *l* eine Wassercisterne, aus welcher das Wasser vermittelst des Kipptroges *n* sich über die Koks ergießt; *oo* eine Bühne auf dem Dache des Cisternenhauses, um zu dem Rohre *k* zu gelangen.

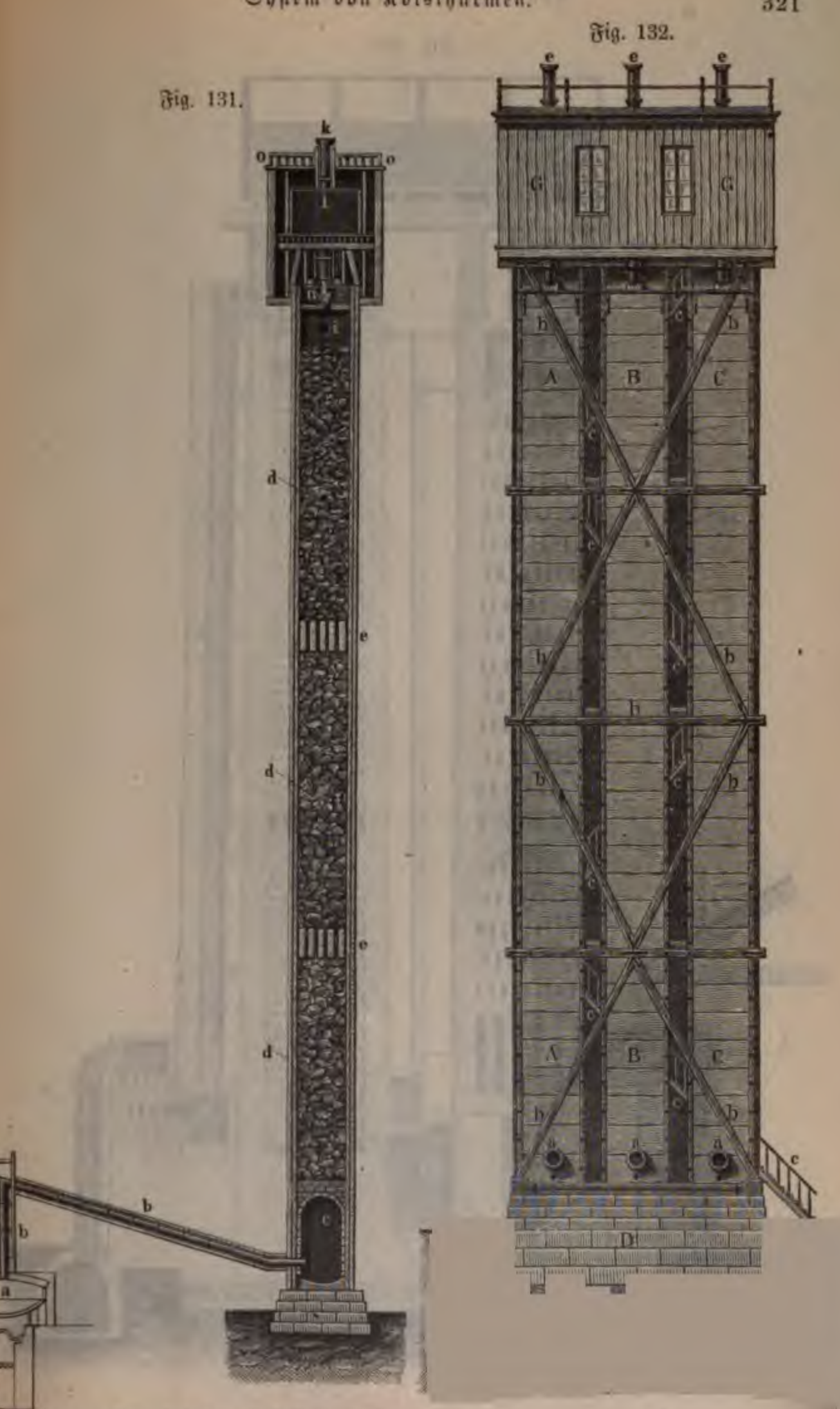

Fig. 131.
Fig. 132.
k
o
o
d
e
d
e
d
b
b
a
e
e
e
G
G
A
B
C
A
B
C
D
c

Fig. 133.



In Fig. 132 sind $A B C$ drei der Thürme, D das Fundament mit der Auffüllung im Beton E, welche auf dem Pfahlroste F ruht; $a a$ die Mündungen der Eintrittsröhren für das Gas; $b b$ die Streben der Zimmerung; $c c$ die Treppen; $G G$ das Cisternenhaus, $e e$ die Abzugsröhren für das Gas.

Fig. 133 zeigt mit Ziegeln ausgesetzte Condensationsthürme für Flammofen-Gase, wie sie in der (nicht mehr bestehenden) Fabrik von Hutchinson in Widnes wirklich ausgeführt waren.

Thönerne Koksthürme.

Für kleinere Fabriken ist wohl das beste Condensationssystem für das Pfannen- und Muffelgas dasjenige von thönernen Thürmen, in Verbindung mit Thonflaschen oder Steintrögen. Die Röhren, aus denen die Thürme aufgebaut sind, werden entweder ganz aus derselben Steinzeugmasse, wie die besten Thonflaschen, oder aus feuerfestem Thon angefertigt und im letzteren Falle in Theer gekocht. Sie werden mit Theerthonkitt verstemmt; die unterste derselben kommt entweder auf einen Steintrog zu stehen, oder auf eine massive Steinplatte, in welcher eine Nuth für die Röhre eingemeißelt ist; man erwärmt diese Nuth durch ein Hobelspanfeuer mäßig, setzt das Thonrohr auf, indem man jedoch durch eingelegte Schieferstückchen einen Raum von einigen Millimetern darunter läßt; dann gießt man die Fuge mit geschmolzenem Asphalt voll, streicht den Kitt mit einem heißen flachen Eisen überall glatt und mauert zur Sicherheit noch einen Kranz von Chamottesteinen mit Theerkitt darum herum. Um aber überhaupt gar keine flüssige Säure in die Fuge kommen zu lassen, ist es viel besser, den Bodenstein schalenförmig zu vertiefen, und von dem tiefsten Punkte aus ein sich schief nach unten senkendes Loch zu bohren, in welches ein Thonrohr zum Abführen der Säure eingelassen wird. Die übrigen großen Thonröhren sind sehr leicht aufzusetzen und die Fugen mit gewöhnlichem, eingestemmtem Theerthonkitt zu dichten. Es ist jedoch nöthig, mindestens jede dritte oder vierte Röhre unter ihrem Muff durch Balken zu unterfangen, welche auf dem äußeren Gerüst befestigt sind, damit nicht die unteren Röhren durch den Druck der ganzen auf ihnen lastenden Säule zerdrückt werden.

Da bei Koksfüllung ein einziger Röhrenthurm, selbst von dem größten in der Praxis erreichbaren Durchmesser (etwa 0,9 m), nicht im Stande ist, das Gas von einer im großen Stil arbeitenden Pfanne aufzunehmen, so muß man mehrere Thürme mit einander combiniren und das Gas dann durch Zweigröhren in sie vertheilen. Am einfachsten macht sich dies, wenn man das Gas zuerst in einen länglichen vor den Thürmen liegenden Steintrog führt und aus demselben durch so viel Zweigröhren abführt, als es Thürme giebt; der Trog dient zugleich zum Sammeln und Verstärken der Säure. Oder man kann besondere thönerne Vertheilungsgefäße am Boden der Thürme, z. B. für je vier derselben, anbringen.

Die thönernen Thürme eignen sich ganz vorzüglich für das Gas von Sulfatpfannen, und selbst von Muffeln; sie für Flammöfen zu bauen, hat man wohl noch nicht gewagt, da ohnehin ein Springen der Röhren oft vorkommt. Man

muß in diesem Falle einen oder zwei Eisenreifen (in zwei durch Schrauben zusammengehaltenen Hälften) um die betreffende Röhre legen, welche, um nicht von der durchsickernden Säure sofort zerfressen zu werden, vorher mit stark getheertem Hanfgarn umwunden und dann noch dick mit Theer überstrichen werden; auch hält man sie von unmittelbarer Berührung mit der leckenden Stelle durch eingesteckte Holzstückchen ab. Man kann die Eisenreifen auch sehr gut mit Blei überziehen.

Man braucht (nach eigenen Erfahrungen) bei solchen mit Koks gefüllten Thürmen nur etwa zwei Drittel des Querschnittes von Steinthürmen anzuwenden, jedenfalls theils wegen der viel besseren Abkühlung durch die dünneren Wände und die vielfach vergrößerte Oberfläche, theils wegen der besseren Vertheilung des Wassers über den viel geringeren Querschnitt der einzelnen Röhren.

Zuweilen werden statt thönerner Koksthürme auch ganz ähnliche Apparate vorgeschlagen, wie sie nach Bd. I, S. 497 (1. Aufl., Bd. I, S. 358) für Absorption der salpetrigen Dämpfe bei der Schwefelsäurefabrikation construirt worden sind. Es sind dabei im Innern einer Säule von Thonröhren thönerne Teller in der Art angebracht, daß das oben einströmende Wasser langsam über sie herabfließt, während der Gasstrom in schlangenähnlichen Windungen ihnen entgegenziehen muß. Dabei wird freilich nicht entfernt eine so innige Berührung zwischen Gas und Wasser erreicht, wie in Koksthürmen, und der dafür angeführte Vortheil, daß dabei der Zug weniger gehemmt werde, ist eher als Nachtheil anzusehen, weil die Gase dann zu schnell durch den Thurm streichen werden.

Hazlehurst (Engl. Pat. Nr. 4233, 1879) beschreibt mit Koks gefüllte Thonröhren von 30 cm Durchmesser, in die das Gas durch Injectoren aus Sandstein (?) eingepreßt und durch Wasserberieselung condensirt wird. Das Patentgesuch ist nicht bis zum letzten Stadium durchgeführt worden, und ist also wohl nicht viel dabei herausgekommen.

Außiger Condensationssystem.

Sehr bewährt hat sich für mittelgroße und kleinere Fabriken das Condensationssystem von Schaffner in Außig, wo man Muffelöfen anwendet, und darin in 24 Stunden je 12 Ladungen à 400 kg durchsetzt. Die Condensationsvorrichtungen dafür sind in den Fig. 134 bis 137 abgebildet und bestehen aus folgenden Theilen (nach einer mir zugleich mit den Zeichnungen durch die Güte des Herrn Generaldirector Schaffner zugekommenen Beschreibung).

Die Salzsäurecondensation ist in zwei Systeme getheilt, und zwar ein System für das Gas der Pfanne, das andere für das der Muffel. Diese Einrichtung ist getroffen, um Salzsäure von verschiedener Reinheit zu erhalten, namentlich um Salzsäure von verschiedenem Gehalt an Schwefelsäure darstellen zu können. Der Schwefelsäuregehalt der Salzsäure von den Pfannengasen ist wesentlich niedriger, als derjenige von der Muffel, wo die Masse einer viel höheren Temperatur ausgesetzt wird. Diese Trennung der Salzsäurecondensation in zwei Systeme ist daher nur da unbedingt nöthig, wo man möglichst schwefelsäurefreie Salzsäure darzustellen genöthigt ist.

Die Einrichtung ist folgende: Die Gase von der Pfanne, als die weniger heißen, gelangen durch eine Thonröhrenleitung (aus Chamottemasse) nach dem Vorthürmchen *A*, Fig. 134 und 137, die heißen Gase der Muffel werden durch einen Canal aus getheerten Steinen, und sodann durch Thonröhren nach dem Thürmchen *B*, Fig. 134, geführt. Die beiden Thürmchen *A* und *B*, die ganz gleiche Construction haben, erfüllen zweierlei Zwecke. Erstlich sollen die Gase nicht zu heiß direct in die Thonvorlagen geführt, also etwas abgekühlt werden, und dann sollen die Thürmchen den Zweck einer Waschflasche erfüllen, und zwar ohne daß die Gase Wasserdruck zu überwinden haben. Die Thürmchen sind mit einem Steinrost versehen und unter demselben tritt das Salzsäuregas ein. Auf dem Steinroste stehen Schalen von Thon, und zwar so, daß der ganze Querschnitt des Thürmchens ausgefüllt ist. Etwa viermal des Tages wird durch eine besondere Vorrichtung auf die Schalen Wasser gespritzt. Die Schwefelsäure, die mehr Verwandtschaft zum Wasser als die Salzsäure hat, wird hier zurückgehalten und die möglichst schwefelsäurefreie Salzsäure gelangt in die eigentliche Condensation.

Diese Condensation besteht für jedes System aus 53 Thonflaschen, deren Anordnung aus der Zeichnung ersichtlich ist. Die erste Doppelreihe *a* von Flaschen hat noch Aufsatzröhren *rr*, Fig. 135, zur besseren Kühlung der Gase, bei der zweiten Doppelreihe *b*, Fig. 134 und 136, fehlen die Kühlrohre, da hier die Gase schon genügend abgekühlt sind.

Aus den Flaschen gelangen die Gase in den Thonthurm, und zwar treten dieselben unter einem Roste ein. Dieser Thurm ist bis zu zwei Dritteln mit Thonschalen gefüllt und nur das obere Drittel enthält Koks. Auf dem Holzgerüst des Thurmes steht ein Wasserreservoir *R*, Fig. 137, von diesem fließt das Wasser durch ein Segner'sches Wasserrädchen, das sich durch die Ausströmung dreht und das Wasser über die ganze Oberfläche des Thurmes gleichmäßig vertheilt. Von jedem Thurme führt ein Rohr abwärts, und beide Systeme vereinigen sich schließlich in der großen Flasche *P*, Fig. 134 und 136; von da geht ein Rohr abwärts in einen Canal, der nach dem Kamine führt. Um die abgehenden Gase stets beobachten und untersuchen zu können, ist für jedes System eine sogenannte Laterne mit Glasscheiben angebracht. Diese Laternen *ll* sind in Fig. 136 ersichtlich. Bei diesen Laternen kann zugleich der Zug regulirt werden, durch Einlegen von mehr oder weniger Stöpseln in den darin befindlichen Rost mit runden Oeffnungen (vergl. Bd. I, S. 391).

Die Säure kommt mit circa 8° B. = 1,0597 specif. Gew. aus dem Thurme, durchläuft sämmtliche Thonvorlagen und kommt in der ersten Thonflasche mit 22° B. = 1,1782 specif. Gew. an. Die Säure aus den Vorthürmchen *A* und *B* wird für sich durch den daran befindlichen Thonhahn zeitweise abgelassen. Zur Controle des Processes sind an verschiedenen Stellen Glascylinder angebracht, durch welche die Säure fließt und worin sich ein Aräometer befindet, so daß man stets die Zunahme an Gehalt von Chlorwasserstoff an den verschiedenen Stellen des Apparates beobachten kann.

Fig. 138 bis 147 geben dann noch eine Anzahl von Einzelheiten der Construction. Fig. 138 zeigt einen Thurm im Längsdurchschnitt nach *EF* von

Fig. 134, Fig. 139 denselben durch das Einleitungsrohr durchschnitten, Fig. 140 einen Horizontalschnitt gerade über der Einmündungsstelle des Gasrohres, Fig. 141 den Deckel des Thurmes mit den Fächern in Ansicht von oben und im Durchschnitt. Das Segner'sche Rad gießt durch *a* in die äußeren, durch *b* in die inneren Zellen des Fächerdeckels; *c* sind eingekittete Glasrohre, *d* ein Aräometer zur Bestimmung der Stärke der abfließenden Säure; *e* ist die Gaseinströmung, *f* der Säureabfluß, *g* das Abzugsrohr für die Gase.

Fig. 142 bis 147 zeigen sämmtliche Details des „Vorthürmchens", wobei *w* das mit der Wasserleitung verbundene Spritzrohr, *H* den Hahn zum Ablassen der Säure, *E* die Gaseinströmung bedeutet.

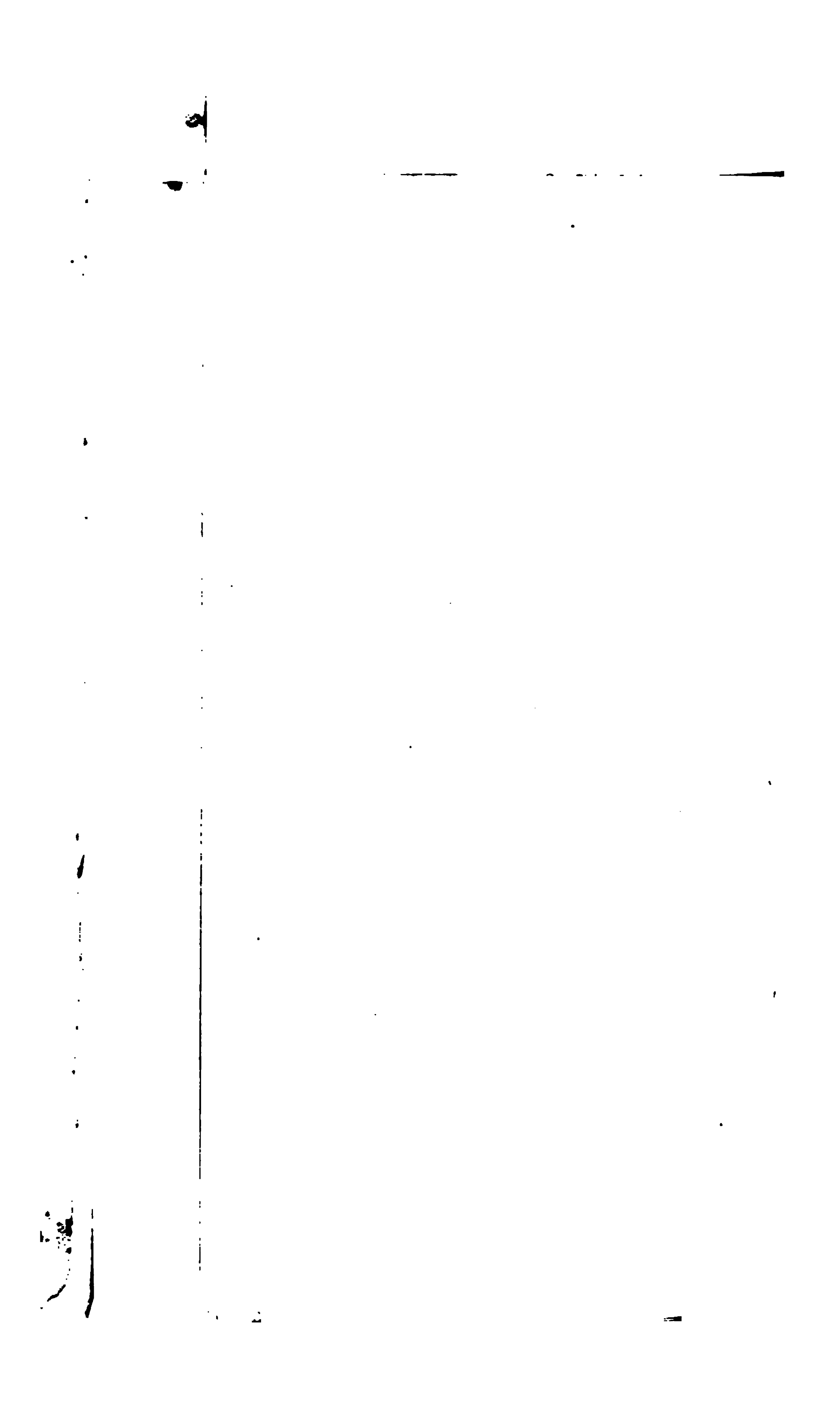
Merkwürdiger Weise haben Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. 5809, 1882) das Princip des längst bekannten und beschriebenen Vorthürmchens nochmals patentirt. Sie wollen zwischen den Ort, wo die Salzsäure entsteht, und den Condensator einen „Reiniger" einschalten, der auf solcher Temperatur erhalten wird, daß sich dort sehr wenig Salzsäure, dagegen die Dämpfe von Eisenchlorid und Schwefelsäure abscheiden.

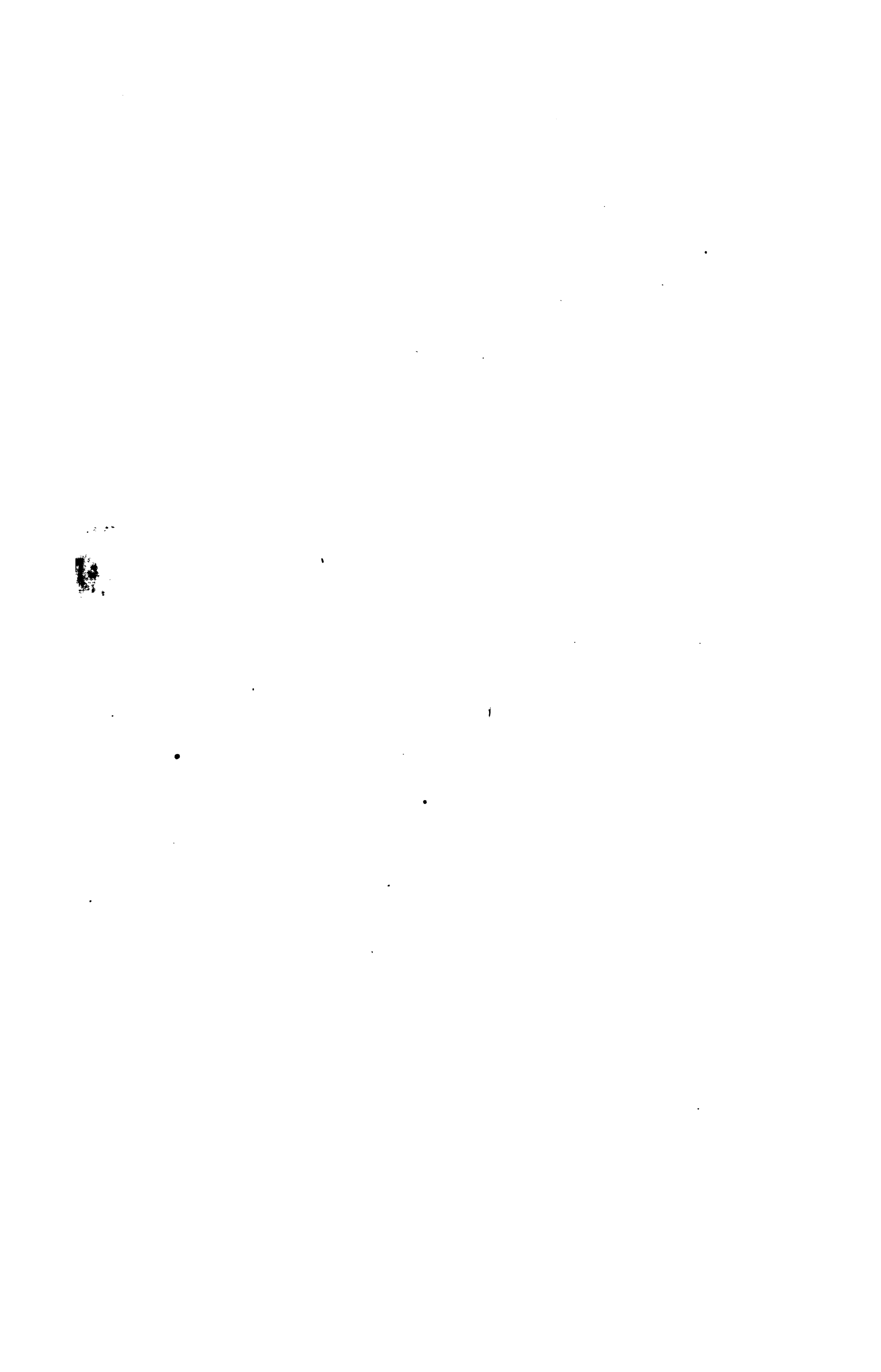
Hölzerne Koksthürme

werden u. a. in einigen französischen Fabriken als „Waschthürme" für schwache Säure angewendet. Sie werden aus etwa 5 bis 7 cm starken Bohlen aus harzigem Fichtenholz in kreisrunder Form zusammengesetzt und durch eiserne Schraubreifen zusammengehalten, die nicht dem Holze direct anliegen, sondern durch Latten davon entfernt gehalten werden, so daß die aus den Fugen ausschwitzende Säure nicht an das Eisen gelangt. Daß man alles Holz und Eisen durch häufiges Ausstreichen mit bestem Asphaltfirniß schützen muß, versteht sich von selbst; noch besser ist bei den Reifen Umwickeln mit getheertem Hanfgarn oder Ueberziehen mit Blei (vergl. (S. 324). Sogar Behälter für schwache Salzsäure hat man nach dieser, durch Fig. 148 erläuterten Construction hergestellt. Manche Fabriken haben freilich mit solchen Holzthürmen und -Behältern schlechte Erfahrungen gemacht und sie wieder abgeschafft.

Dimensionen der Koksthürme.

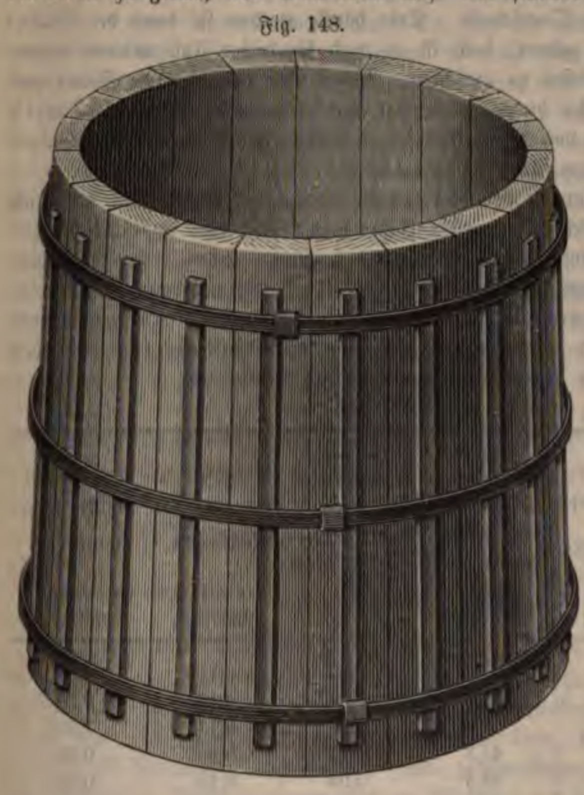
Nach Angus Smith, dem verstorbenen Generalinspector der englischen Sodafabriken, genügt ein Thurm von 15 m Höhe bei 1,5 m im Quadrat der Grundfläche für die Verarbeitung von 2500 kg Salz in 24 Stunden, wenn der Zufluß des Wassers gut regulirt ist. Er scheint dies auf Muffelöfen zu beziehen, und zieht sogar besondere Thürme von gleicher Größe für die Pfanne und die Muffel vor; dies ist aber übertrieben. Man kann behaupten, daß bei regelmäßiger Arbeit und guter Abwechselung in den Beschickungszeiten zwei Pfannen zusammen an einem Thurme von 1,8 m Seite und 15 m wirksamer Höhe vollkommen genug haben, namentlich wenn das Gas vorher durch zwei oder drei Tröge streicht, bei täglicher Verarbeitung von 15 bis 20 Tonnen Salz. Im Nothfall





arbeitet man mit viel geringerem Condensationsraum, aber stets mit großer Gefahr von Gasverlust, und jedenfalls mit viel geringerer Production von flüssiger starker Säure. Besser ist es freilich, dem Thurme eine Höhe von 18 bis 20 m zu geben, weil man dann mehr und stärkere Säure gewinnt. In

Fig. 148.



einigen Fabriken giebt man den Thürmen gar 30 m Höhe und darüber; doch ist dies schon sehr unbequem und unnöthig; ganz gewiß bei Anwendung von Trögen. Es ist auch bemerkenswerth, daß man in einer solchen Fabrik später wieder statt der 30 m hohen Thürme zwei solcher von je 15 m Höhe gebaut hat, wobei das Gas oben aus dem ersten durch einen Thonrohrstrang nach unten geht und dort in den zweiten Koksthurm eingeführt wird, aus welchem es oben in die Atmosphäre entweicht. Alles dies bezieht sich auf Steinthürme; Röhrenthürmen giebt man nur $^2/_3$ der Grundfläche, aber dieselbe Höhe.

Chandelon giebt für vier belgische Fabriken folgende, sich auf 1871 beziehende, Einzelheiten, welche jedoch stets für Pfannen- und Muffelgas zusammengenommen gelten:

	Cubikinhalt der Abkühlungsapparate für je 100 kg in 24 Stunden zersetztes Salz	Cubikinhalt der Koksthürme selbst
	cbm	cbm
I.	0,378 bis 1,480	2,400 bis 3,400
II.	0,438 bis 1,001	1,373
III.	zusammen 3,380 bis 4,720	
IV.	0,826 bis 1,000	1,770 bis 2,680.

Die Condensationsthürme für Gas von Flammöfen, wenn man starke Säure aus ihnen gewinnen will, sollte man eben so hoch, aber der größeren Gasmenge wegen etwas weiter als die Pfannenthürme machen; wenn man nur schwache Säure darin condensiren will, so macht man sie gewöhnlich nur 6 bis 9 m hoch und viel weiter im Querschnitt. Sehr häufig werden sie dann der Billigkeit wegen aus Ziegeln gebaut, doch ist es auch für diesen Fall weitaus vorzuziehen, sie aus Steinfliesen zu errichten. Wenn man nur schwache Säure aus dem Gase von Flammöfen durch viel Wasser condensiren will, genügt A. Smith ein Condensationsraum von 4 Cubikfuß für je 50 kg täglich verarbeiteten Salzes (= etwa 2,3 cbm Raum für je 1000 kg Salz).

Ueber die Abmessungen der Koksthürme in englischen Fabriken hatte ich nach den amtlichen Berichten der ersten Jahre (bis 1867) eine ausführliche Zusammenstellung im Polyt. Journ. **186**, 301 gegeben. Statt dieser folge hier die neueste, in dem amtlichen Bericht für 1884, S. 82 gegebene Zusammenstellung über die Koksthürme in Widnes, wobei neben dem Condensationsraume auch die durchschnittlich entwichene Menge von uncondensirtem HCl für jeden Fall angegeben ist. Es bestehen dort ausschließlich Muffelöfen.

Menge des wöchentlich zersetzten Salzes Tonnen	Cubikinhalt der Thürme Cubikfuß	Condensationsraum pro wöchentlich zersetzte Tonnen Salz in Cubikfuß	Condensationsraum pro wöchentlich zersetzte Tonnen Salz in cbm	Durchschnitt des HCl im Kamingase, Gramm pro Cubikfuß	Durchschnitt des HCl im Kamingase, Gramm pro Cubikmeter
315	30 100	95,5	2,60	0,145	0,33
605	33 000	54,5	1,53	0,10	0,23
370	18 000	48,6	1,37	0,14	0,33
225	9 850	43,3	1,22	0,10	0,23
180	6 000	33,3	0,93	0,13	0,30
400	24 800	62,0	1,72	0,12	0,28
460	13 800	30,0	0,85	0,12	0,28
260	13 000	50,0	1,42	0,13	0,30
470	20 000	42,5	1,19	0,14	0,33
150	5 370	35,8	1,02	0,16	0,37
460	19 600	42,6	1,19	0,08	0,18
324	16 100	50,0	1,42	0,10	0,23
3219	209 620	49,7	1,407	0,122	0,28

An einer anderen Stelle jenes Berichtes (S. 84) sind über eine besonders gut geleitete Fabrik folgende, immerhin interessante genauere Angaben gemacht. Die Koksthürme sind sehr sorgfältig gepackt, indem die Größe der Koksstücke vom Boden aufwärts in regelmäßigen Abstufungen abnimmt; die oberste Schicht geht durch ein Sieb mit 25 mm Oeffnungen. Ein solcher Thurm, der etwa 2050

Cubikfuß (= 58 cbm) Inhalt hat, vermag ohne Waschthurm das gesammte Gas eines wöchentlich (in sechs Tagen) 55 Tonnen Salz verbrauchenden Sulfatofens zu condensiren, wobei das Gas zuerst durch 90 m lange Rohrleitungen bis auf 82° C. abgekühlt wird. Drei der elf Sulfatöfen arbeiten mithin mit 37 Cubikfuß (= 1,05 cbm) Condensationsraum. Da aber die übrigen acht Oefen für das Deacon'sche Chlorverfahren arbeiten, so muß man für diese viel mehr Condensationsraum haben. Das Pfannengas dieser acht Oefen, entsprechend 293 Tonnen Salz pro Woche[1]), geht in den Deacon'schen Zersetzer, wo die Hälfte der Salzsäure in Chlor umgewandelt wird. Um, wie es nöthig ist, die unzersetzte Hälfte des HCl vollständig aus dem Chlor auszuwaschen, ist für jede Pfanne ein Thurm von etwa 2000 Cubikfuß = 56,6 cbm Inhalt vorhanden, was 109 Cubikfuß = 2,305 cbm Condensationsraum für jede Tonne des Aequivalents von Kochsalz pro Woche entspricht. Für die acht dazu gehörigen Muffelöfen, die 147 Tonnen Salz entsprechen, sind sechs Thürme mit zusammen 10 900 Cubikfuß (= 230,5 cbm) oder 74 Cubikfuß (= 2,09 cbm) pro Tonne Kochsalz pro Woche vorhanden. Der durchschnittliche Condensationsraum aus allen Processen ist 70 Cubikfuß (= 1,98 cbm) pro wöchentlich zersetzte Tonne Salz.

Weiter ist bemerkt (S. 78), daß von zwei Werken, die das alte Sulfatverfahren neben dem Hargreaves-Verfahren haben, das eine für das erstere nur 37, für das letztere 72 Cubikfuß, das andere Werk dagegen 41 bezw. 49 Cubikfuß Condensationsraum pro Wochentonne Salz besitzt; im zweiten Falle ist also der Unterschied sehr gering.

Anderweitige Condensationssysteme.

So ausgezeichnet sich auch der von Gossage 1836 zuerst angewendete Koksthurm für die Condensation der Salzsäure bewährt hat; so sehr man auch eingestehen muß, daß man die Möglichkeit der ungeheuren Entwickelung der Sodaindustrie sich ohne diesen Apparat kaum vorstellen kann, so befriedigt er doch keineswegs alle Ansprüche, schon in Folge seiner großen Kosten, dann aber auch der Schwierigkeit einer Beschaffung von richtigem Material und häufig auch derjenigen einer Fundamentirung für diese enorm schweren Thürme. Angus Smith, wahrlich ein berufener Kenner der Verhältnisse, sagt im 14. und 15. amtlichen englischen Berichte (S. 115): „Ich habe einen großen Widerwillen gegen die großen Thürme. Sie sind allerdings im Stande, eine große Menge von Wasser und Säure aufzunehmen und bis zu einem bestimmten Grade gewissermaßen Condensationskraft aufzuspeichern. Dies macht sie werthvoll; aber unglücklicherweise speichern sie auch Wärme auf, so daß die Abkühlung langsam, und die Verdampfungsoberfläche dabei groß ist. Könnte man die Koksthürme der Porosität entkleiden, so würde der letzte Einwurf seine Kraft verlieren".

Von den Versuchen, die großen Koksthürme durch kleinere Apparate zu ersetzen, seien folgende hier beschrieben.

---

[1]) Die Berechnung ist hier auf das wirklich in der Pfanne umgesetzte NaCl, d. h. zwei Drittel des beschickten Salzes, gestellt; das letzte Drittel findet sich später bei den Muffelöfen verrechnet.

Plattenthurm.

Ein Apparat, der die Functionen eines Kokskthurmes einerseits und diejenige einer Anzahl von Thonflaschen-Vorlagen (Bombonnes) andererseits in einem sehr kleinen Raume vereinigt, ist der von mir selbst erdachte und mit Hülfe des Thonwaarenfabrikanten L. Rohrmann praktisch durchgeführte Plattenthurm (Deutsche Patente Nr. 35 126, 40 625, 50 336). Das Princip desselben ist schon Bd. I, S. 351 ff., ausführlich beschrieben, und sei hierauf verwiesen; hier sei nur daran erinnert, daß durch die eigenthümliche Construction der Platten, mit ihren durch ein Netzwerk von Leisten gebildeten kleinen Näpfchen und Löchern mit aufgewulsteten Rändern, die bei zwei auf einander folgenden Platten immer gegen einander versetzt sind, eine unbedingt gleichmäßige Vertheilung sowohl des Gases wie auch der Flüssigkeit erreicht wird; sowie daß durch fortwährende Stöße der Gasmischung gegen feste Flächen auch die Condensation der in den Gasen schwebenden, sonst sehr schwer zu Tropfen verdichtbaren Säurenebel beschleunigt wird. Hierdurch wird es möglich, mit sehr kleinen Apparaten dasselbe zu leisten, wozu man sonst sehr großer Koksthürme oder sehr vieler Thon-Vorlagen bedarf. Da aber die Condensation in so kleinem Raume vor sich geht, und eine dem entsprechende starke Wärmeentwickelung stattfindet, so muß man die Gase vorher möglichst abkühlen; wenn dies geschieht, so wird, wie die Erfahrung gezeigt hat, in den Plattenthürmen eine vollständige Verdichtung, bei ausgezeichnetem Ausbringen, erreicht und zugleich auch die Säure vollständig stark (20 bis 22° B., je nach der Jahreszeit) erhalten, letzteres natürlich unter der Voraussetzung, daß die Thurmsäure noch in einigen Thonvorlagen oder Steinkästen dem Gasstrome entgegengeführt wird.

Fig. 149 und 150 zeigen im Grundrisse und Seitenansicht das System der Plattenthurm-Condensation, wie es von Ludwig Rohrmann zu Krauschwitz bei Muskau O. L. (Schlesien) geliefert wird, im Maßstabe von 1 : 50. Die hier gezeichnete Anlage dient zur Condensation der Salzsäure bei der Zersetzung von 5000 kg Salz in 24 Stunden; für stärkeren Betrieb, etwa 8000 bis 10 000 kg Salz in 24 Stunden, wird man die Kühlröhren und Thonflaschen in doppelter Reihe anlegen und Plattenthürme von größerem Durchmesser anwenden, wie wir unten sehen werden.

Von der Sulfatpfanne und der Muffel kommen die Rohrstränge q und a' her (den Muffelstrang wird man bei intensivem Betriebe vielleicht lieber aus Steinröhren und dergleichen machen, wie S. 281 angegeben) und münden in die kleinen steinernen Kühlthürme $A A'$, die leer bleiben; darauf gehen sie in die aus Thonröhren bestehenden Waschthürme $B B'$, die man auch entweder leer läßt oder mit Thonscherben und dergleichen füllt. Diese Thürme werden nur mit so viel Wasser berieselt, daß erstens die Gase mit Feuchtigkeit ganz gesättigt und dabei auch entsprechend schon abgekühlt werden; zweitens soll sich hier die aus dem Sulfatofen kommende Schwefelsäure so viel als möglich condensiren. Die Temperatur bleibt in den Vorthürmchen $B B'$ hoch genug, um darin bei richtiger Regelung der Berieselung fast gar keine Salzsäure zu condensiren, während der

größte Theil der Schwefelsäure verdichtet wird und unten abfließt. Man kann die Berieselung hier auch mit irgend einer verdünnten Waschsäure vornehmen.

Wenn man nicht besonders reine Säure zu fabriciren braucht, so wird man für die Pfannen-Condensation den einen der beiden Vorthürme AB fortlassen können, also z. B. den Steinthurm A, und den Waschthurm B zugleich als Kühlthurm brauchen. Für die Muffelcondensation dagegen ist es doch räthlicher, beide Vorthürme anzuwenden, da hier die Säure mit gar zu viel Schwefelsäure verunreinigt ist, und da auch bei diesen heißen Gasen die Sättigung mit Wasserdampf, unter gleichzeitiger Abkühlung durch die Verdampfung des flüssigen Wassers (S. 260) durchaus anzurathen ist; dazu sollte dann aber auch wieder eine Vorkühlung der Gase stattfinden, um ein Springen des Thonthurmes B' zu verhüten, wozu der Steinthurm A' (oder auch eine längere Steinrohrleitung) dienen soll.

Nun folgt die Kühlrohrleitung in den Strängen b und b'. Diese Leitungen sind hier von einer Gesammtlänge von je 25 m für jeden Strang gezeichnet, und um diese Länge nicht unbequem zu machen, ist der Strang in Winkeln von 65° auf- und abwärts geführt, wobei die die Röhren tragenden Holzböcke zugleich als Steigeleitern eingerichtet sind. Selbstverständlich wird man sich hier nach den localen Verhältnissen richten und wird z. B. bei ungenügendem Horizontalraume die Röhren lieber senkrecht auf- und abwärts führen, wie in Fig. 151 (s. u.), oder umgekehrt bei größerer Horizontalentfernung sie ohne Winkel führen. Ganz horizontal sollten sie jedoch auch dann nicht laufen, sondern sie sollten eine gewisse Neigung zu der ersten Thonvorlage CC' haben. An den tiefsten Punkten der Kühlrohrleitung bb' muß die sich hier schon condensirende Säure abfließen können, z. B. durch ein Schwanenhalsrohr, oder sonst wie.

Bei schwächerem Betriebe, etwa bis 5000 kg Salz in 24 Stunden, genügt eine einzige Kühlrohrleitung von etwa 20 cm Lichtweite. Bei stärkerem Betriebe, bis 10 000 kg Salz in 24 Stunden, muß man entweder weitere Röhren (30 cm) nehmen, oder aber eine doppelte Leitung anlegen. Letzteres, obwohl etwas theurer in der Anlage, empfiehlt sich wegen der besseren Abkühlung mehr als das erstere, und ist namentlich darum vorzuziehen, weil man für so weite Röhren die unvermeidlichen Winkel nicht mehr gut in Form von Bogen herstellen kann, sondern sie in der von gebrochenen geraden Stücken anlegen muß, was für den Zug in dem Systeme nachtheilig ist.

Nun folgt je eine Reihe CC' von sechs Thonvorlagen in der gewöhnlichen Form von Woulf'schen Flaschen, wie sie Fig. 114, S. 296, gezeichnet sind, also mit Ueberlauf vom Boden jeder hinteren in die Mitte der ihnen vorangehenden Flasche. Hier läuft die von den Plattenthürmen EE' kommende Säure dem Strome der Gase entgegen, um aus der ersten Thonflasche in voller Stärke abzulaufen. Da hierbei viel Säure aus den Gasen condensirt und entsprechende Wärme frei wird, so sind die Verbindungsröhren cc' so hoch geführt, daß sie wieder als Kühlröhren dienen. Für den stärkeren Betrieb (über 5000 kg Salz in 24 Stunden) wird man die Flaschenreihe sowohl für die Pfannen- als für die Muffel-Condensation doppelt nehmen, oder aber man wird statt der Thonflaschen größere Steintröge anwenden (vergl. S. 269 u. 271).

Nun folgen die Plattenthürme EE' selbst. Hier, wie fast überall, ist die Condensation für die Pfanne ganz ebenso groß wie für die Muffel angelegt; zwar liefert die erstere doppelt so viel Salzsäure wie die letztere, aber die weit größere Verdünnung der Muffelgase erfordert eben mehr Condensationsraum. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bis zur Verarbeitung von 5000 kg Salz in 24 Stunden ein Plattenthurm von je 60 Platten von 650 mm Durchmesser für die Pfanne, und ein ebensolches für die Muffel vollkommen ausreicht, was einer Gesammthöhe von 5 m entspricht. Bei stärkerem Betriebe wendet man Thürme von größerem Querschnitt an; bis jetzt lassen sich nur solche von 800 mm Plattendurchmesser construiren, was aber bis zu 10 Tonnen Salz in 24 Stunden ausreichen dürfte. Die Löcher in den Platten werden für die unteren Schichten mindestens 7 mm, für die oberen 6 mm weit genommen.

Die Berieselung der Plattenthürme wird so geleitet, daß einerseits das HCl vollständig condensirt wird, andererseits aber die Säure mit genügender Stärke durch das Rohr e in die hinterste Thonflasche abläuft und sich in den Vorlagen CC' noch genügend weiter verstärken kann. Sie soll z. B. aus dem Thurme mit 16 bis 18° B. ($12\frac{1}{2}$ bis 14° D.) herauskommen, um in den Thonflaschen auf 20 bis 22° B. (16 bis 18° D.) zu kommen. Dies wird zugleich mit vollständiger Condensation eintreten, wenn die Plattenthürme nicht über 50 bis 60° warm werden, und bei der hier gezeichneten Ausdehnung der Vorkühlung wird dies leicht erreicht werden. Wo im Sommer trotz aller Vorkühlung die Thürme zu warm gehen, wird man dem durch Berieselung mit Wasser von außen abhelfen können, natürlich mit Vorsicht, um ein Springen der Thoncylinder zu verhüten, welche den Thurmmantel bilden.

Ein Springen der Thurmcylinder kann natürlich bei ungenügender Vorkühlung auch ohne Berieselung von außen eintreten. Um sich auf alle Fälle gegen üble Folge davor zu schützen, ist es zu empfehlen, jeden Cylinder mit je zwei überbleiten oder gut mit Theergarn umkleideten Eisenreifen zu versehen, oder ihn (nach einem Vorschlage von Ludwig Rohrmann) mit starkem Kupferdrahtnetz, das nachher mit Asphaltlack dick überzogen wird, zu umspinnen.

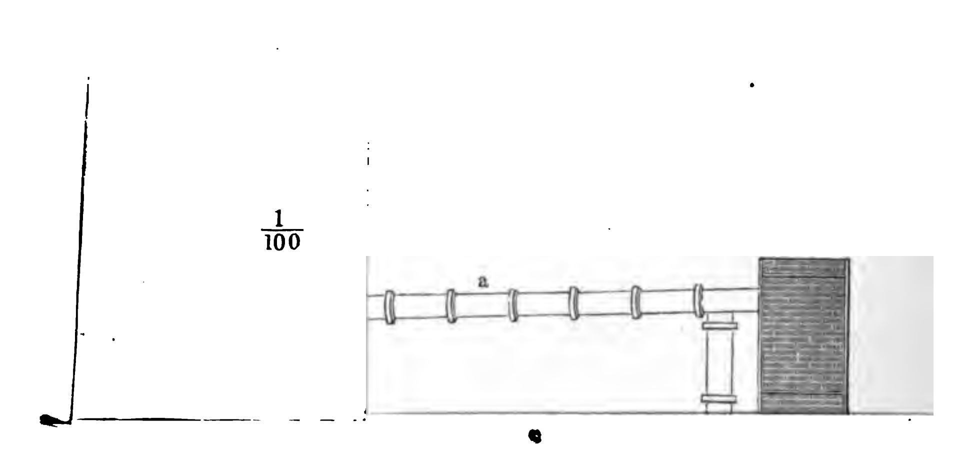
Hinter den Plattenthürmen muß jedenfalls noch eine Vorrichtung kommen, um die durch den Zug mechanisch fortgerissene Säure aufzufangen. Hierzu kann eine kleine Koksschicht, etwa 2 m hoch, dienen, die man direct auf dem Plattenthurm selbst anbringt. Man wird zu diesem Zwecke einfach den Thurm um 2 m höher machen, etwas über der obersten Platte einen Thonrost anbringen und darüber etwa 2 m hoch Koks schichten; das Wasser wird natürlich ganz oben aufgegeben. Der Koks soll bis über das seitliche Austrittsrohr gehen, damit der Zug das Wasser nicht in dieses Rohr hineinsaugt. Man kann sich aber auch mit einer ziemlich großen Thonflasche FF' begnügen, die in die von den Plattenthürmen zum Kaminzuge führende Leitung ff' eingeschaltet ist. Die Laterne g, die wesentlich zur Entnahme von Gasproben dient, wird besser erst hinter den Flaschen FF' angebracht.

Rahnsen (Deutsch. Pat. 63036) beschreibt eine von der eben beschriebenen etwas abweichende Form von Platten für denselben Zweck.

Ueber die mit Plattenthürmen erzielten ausgezeichneten Resultate wird weiter unten berichtet werden.

Zu Seite 330.

$\frac{1}{100}$

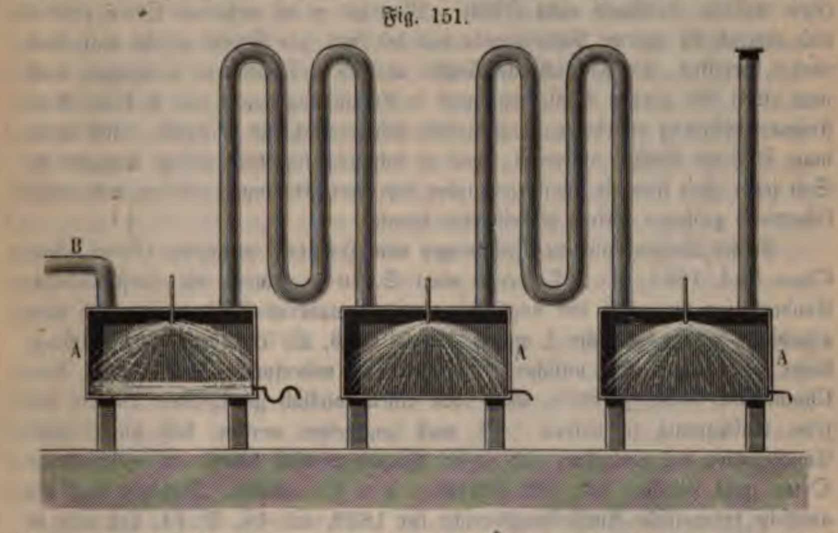


Tröge mit Wassereinspritzung.

Anstatt die sonst gebräuchlichen Steintröge einfach mit Wasser, resp. verdünnter Salzsäure zu füllen, und demnach auf das Gas nur durch eine dem horizontalen Querschnitt des Troges gleich kommende Condensationsfläche zu wirken, haben Newall und Bowman in Washington bei Newcastle am Tyne (Engl. Pat. vom 15. Juni 1874) ein Princip in ihnen in Anwendung gebracht, das schon längst vor ihnen zur Abkühlung und Waschung von Gasen angewendet worden ist, nämlich einen staubförmig zertheilten Wasserstrahl. Neu ist bei ihnen nur die Art und Weise, wie sie einen möglichst feinen Wasserdunst erzeugen. Die Fig. 151 wird dies erläutern, mit folgender Beschreibung:

Die Gase werden in Steintröge von der gewöhnlichen Bauart der Salzsäuretröge eingeführt, welche etwa 1,8 m im Quadrat halten und 0,6 m hoch

Fig. 151.



sind; hier begegnet das Gas einem äußerst fein vertheilten Wasserstrahl, der den ganzen Raum des Troges in Form eines feinen Nebels erfüllt, und der die Salzsäure aus demselben mit größter Schnelligkeit und Vollständigkeit auswäscht, so daß zwölf solcher Strahlen zur vollständigen Condensation des Gases von vier englischen Sulfatöfen ausreichen sollen. Dabei entwickelt sich freilich große Hitze, indem die latente Wärme des ohnehin schon heißen Salzsäuredampfes frei wird. Daher ist es nöthig, das Gas in einer Anzahl verhältnißmäßig kleiner Röhren einzuführen, um möglichst große Kühlfläche zu erlangen, ferner diese Röhren zwischen je zwei Trögen mehrfach aufwärts und abwärts zu biegen, und endlich hinter dem letzten Troge noch einen kleinen Condensationsthurm mit Koksfüllung anzubringen; man braucht diesen aber nach Angabe der Erfinder nur ein Viertel so groß als bei dem jetzigen System zu machen, und bekommt die Säure in den Trögen gleich 1,165 specif. Gew. stark. Die Hauptsache bei dem Verfahren ist die Erzeugung

eines genügend feinen, dunstförmigen Strahles, welcher dadurch erreicht wird, daß man Wasser mit einem Drucke von nahezu drei Atmosphären durch eine Platinspitze von $1\frac{1}{2}$ mm Oeffnung ausströmen läßt, und zwar auf einen wenige Millimeter darunter angebrachten kleinen scheibenförmigen Knopf von Platin, von welchem der Strahl zurückprallt und in feinzerstäubtem Zustande den ganzen Raum des Troges erfüllt. Da sich eine solche feine Spitze leicht verstopft, so muß das Wasser, wenn es nicht klar ist, filtrirt werden. Selbstverständlich kann man statt Wasser auch verdünnte Säure anwenden; die Erfinder erwarteten, daß diese Tröge den Zug nicht so sehr wie die gewöhnlichen Koksthürme hindern, und daher das Verfahren sich auch in vielen anderen Fällen mit Vortheil anwenden lassen würde, z. B. zum Waschen des Rauches von Kupfer- und Bleihütten, ebenso bei Leuchtgas statt der Scrubber u. s. w.

Dieses Verfahren hat die hochgespannten Erwartungen der Erfinder, welche damit die Koksthürme entweder ganz verdrängen oder doch auf ein Viertel reduciren wollten, durchaus nicht erfüllt. Man hat es an mehreren Orten probirt und obgleich die enorme Patentgebühr von 50 Lstrl. pro Strahl gezahlt war, doch wieder verlassen. Um nämlich das Wasser wirklich in Dunstform zu bringen, muß man einen sehr großen Wasserdruck und in Verbindung damit eine so kleine Ausströmungsöffnung anbringen, daß dieselbe sich fortwährend verstopft, selbst wenn man filtrirtes Wasser anwendet, was an sich eine ungemein lästige Aufgabe ist. Seit jener Zeit sind die Wasserzerstäuber sehr vervollkommnet worden, was möglicherweise größeren Erfolg herbeiführen könnte.

Es sei übrigens auf die Rechnungen von Hurter verwiesen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 227; vergl. oben S. 264), wonach die Zerstäubungs-Condensation theoretisch viel ungünstiger als die anderen Systeme ist. Ich habe allerdings gezeigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 528), daß die Grundlage dieser Rechnungen eine unsichere ist. Hurter widerspricht dem (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 989), aber ohne einen wirklich genügenden Beweis für seine Anschauung zu liefern. Es muß zugegeben werden, daß die Strahl-Condensation für Salzsäure sich in der Praxis wirklich bisher an verschiedenen Orten nicht bewährt hat, wie Fletcher a. a. O. anführt. Dagegen sagt der amtliche französische Ausstellungsbericht für 1889, Cl. 45, S. 71, daß man in der Fabrik zu Petit Quevilly bei Rouen durch Anbringung eines Wasserzerstäubers in einem Waschthurme die Condensation verbessert habe. Diese Frage muß als eine noch schwebende betrachtet werden.

Ein Uebelstand bei der Anwendung der Strahlapparate ist der, daß selbst bei Anwendung von Platin-Ausströmungsspitzen die Oeffnungen sich durch die Reibungen des stark gepreßten Wasserstrahles bald erweitern, und dadurch die Leistung eine ganz andere wird. Man sollte jedenfalls das Mundstück von der bekannten, äußerst harten Legirung von 90 Platin mit 10 Iridium machen. Noch besser soll sich Glas bewähren. Auch die Bd. I, S. 387 erwähnten Körting'schen Zerstäuber mit Spiralgängen werden hier sehr tauglich sein.

Ein Apparat von Fryer ist beschrieben im 14. und 15. amtlichen Bericht des englischen Alkali-Inspectors, S. 114 (auszüglich, mit Abbildungen, vom Verfasser im Polyt. Journal **236**, 136). Er läßt das Gas, das vorher mit so viel

Wasserdampf gemischt ist, als später zur Bildung von gewöhnlicher Salzsäure erforderlich ist[1]), durch ein System von Glasröhren treten, die von kaltem Wasser umgeben sind. 144 solche Röhren, 25 mm weit und 1,2 m lang, verbinden den Boden und Deckel zweier Steintröge von 1,2 m im Quadrat lichter Weite mit einander; das Gas tritt in den unteren Trog ein, durch die Glasröhren in den oberen Trog und aus diesem in einen dritten, in dem sechs Ueberlaufteller aufgestellt sind. Das Absorptionswasser läuft zuerst in den letzten Apparat, dann (? vergl. die Anmerkung am Fuße) durch die Röhren und condensirt auf diesem kurzen Wege fast alle Säure, da die Glasröhren von einem mit Kühlwasser gespeisten äußeren Mantel umgeben sind. Ein wenig Säuregas bleibt natürlich noch übrig, und sollte nach Fryer in einer „Staubstrahlkammer“ vollständig condensirt werden, d. h. einem stehenden Cylinder mit sechs horizontalen, in der Mitte durchbrochenen Scheidewänden, mit einer senkrechten, schnell rotirenden Welle, auf der Scheiben von etwas größerem Durchmesser als die Durchbrechungen sitzen; das oben einfließende Wasser wird auf den Scheiben durch Centrifugalkraft umhergespritzt und fließt in der Mitte immer nach der nächsten Abtheilung ab. Dieser Theil des Apparates wurde nicht praktisch ausgeführt (oder nur versuchsweise, vergl. Fletcher, Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 991), wohl aber der Glasröhren-Condensator, der in soweit erfolgreich war, als trotz des Eintretens der Gase in ganz heißem Zustande keine einzige Röhre zerbrach. Trotzdem muß der Apparat seinen Zweck nicht erfüllt haben, da er bald wieder stillgelegt wurde; vermuthlich hat man ihm zu viel zu thun gegeben, und wäre es besser gewesen, das mit Wasserdampf gesättigte Gas vorher doch einer theilweisen Abkühlung und entsprechender Condensation auszusetzen, ehe der Glaskühler an die Reihe kam.

D. Herman (Engl. Pat. 17 255, 1887) will Condensationsapparate ganz aus vielen verticalen, oben mit Flantschen versehenen, in Gerüsten hängenden Glasröhren von 30 cm Durchmesser und 90 cm Länge zusammensetzen, die mit Glasbrocken gefüllt und von außen durch Luft gekühlt werden sollen (vergl. Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 147, woraus man sieht, daß ein solcher Apparat noch nicht existirte).

Eine gleichfalls aus Glasröhren bestehende Condensations-Vorrichtung für sehr verdünnte Salzsäure enthaltende Gase, wie sie z. B. bei verschiedenen Chlordarstellungsverfahren entstehen, ist von Boulouvard construirt und von A. R. Péchiney u. Co. patentirt worden (Engl. Pat. Nr. 6066, 1885; Deutsch. Pat. 34 397; Chem. Ind. 1886, S. 131). Sie besteht im Wesentlichen aus einem Steinthurm, durch dessen Seitenwände eine große Anzahl von ein wenig gegen die Wagerechte geneigten, einzeln absperrbaren Glasröhren hindurchgeht. Die Röhren sind am unteren Ende durch Kautschukrohr mit einem Hauptrohre verbunden, während die höheren Enden ebenfalls durch Kautschukröhrchen mit einer

[1]) Dies ist mir nicht verständlich, da nach der Zeichnung der Apparat doch noch mit Wasser gespeist wird, also ganz verdünnte Säure erhalten werden müßte; vielleicht ist letzteres unrichtig, und sollte das in dem Telleraufsatz herablaufende Wasser als dünne Säure weglaufen.

offenen Rinne communiciren. Kühlwasser fließt fortwährend von der niedrigeren Seite aus durch die Gasröhren hindurch, die gerade deshalb, weil der Ausfluß etwas höher als der Einfluß ist, immer gefüllt bleiben. Das in dem Thurme zwischen den Glasröhren befindliche, von oben nach unten geleitete Gas wird auf diese Weise sehr gründlich gekühlt, und die Salzsäure daraus condensirt. (Näheres im dritten Bande bei der Beschreibung des Péchiney-Weldon'schen Chlorverfahrens.) In diesem Falle geht also das Kühlwasser durch die Glasröhren, und das Gas umspült diese, während bei Fryer's Apparat das Gas innen und das Kühlwasser außen geht.

Fig. 152.

Hazlehurst patentirte (Engl. Pat. Nr. 1668, 1877) eine mechanische Vorrichtung, bei der das saure Gas in das Innere eines hohlen Cylinders gesaugt wird, der kolbenartig in einem anderen, mit Wasser oder verdünnter Säure gefüllten Gefäße auf- und abgeht. Beim Niedergehen des Kolbens preßt er das vorher eingesaugte Gas durch die Sperrflüssigkeit hindurch.

Hannay (Engl. Pat. Nr. 16290, 1886) beschreibt eine Condensations-Vorrichtung mit folgendem Princip. Verticale Netze hängen in einem Troge, durch den Wasser hindurchfließt, so daß die Netze unten noch eintauchen.

Weidig und Remmey (Engl. Pat. 1082, 1888) construiren Absorptionsthürme, bestehend aus einer Reihe über einander gestellter, mit Wasser beschickter Thontröge (Fig. 152), unten geschlossen, oben offen, mit innerem Ueberlauf E in etwa $^4/_5$ der Höhe von jedem Troge in den nächst niedrigeren, an abwechselnd entgegengesetzten Stellen. Außerdem besitzt jede Abtheilung eine äußere, oben offene Hervorragung F, von derselben Höhe wie die Ueberläufe E. Zwei solcher Thürme sind gekuppelt; das Gas geht in einem derselben herunter und steigt im anderen hinauf, wobei es den Chlorwasserstoff &c. an das in den Trögen stehende Wasser abgiebt; wenn dadurch hinreichend starke Säure in dem ersten Thurme entstanden ist, so kehrt man den Gasstrom um, und läßt ihn in dem zweiten Thurme abwärts, im ersten aufwärts gehen. Wenn in beiden Thürmen die Säure stark genug ist, so entleert man die Tröge durch in die äußeren Hervorragungen F eingesetzte Heber und beschickt sie von Neuem mit Wasser. (Dieser Apparat könnte in manchen Fällen, wo es an Raum fehlt, die Thonvorlagen ersetzen; sonst wird er nicht viel besser als diese wirken.)

Nicht zur directen Gewinnung, und kaum zu großer Verwerthung, sondern wohl nur zur Beseitigung von Salzsäure in Ofengasen schlug Precht vor (Deutsch. Pat. 19 769), diese Gase durch gebrauchte Knochenkohle von der Rübenzuckerfabrikation absorbiren zu lassen; dadurch sollte das Calciumcarbonat beseitigt und die Knochenkohle wieder belebt werden. Diesem, an sich nur unter ganz ausnahmsweisen Bedingungen durchführbaren Vorschlage dürfte das Bedenken entgegenstehen, daß die schweflige Säure und Schwefelsäure jener Gase auf die Knochenkohle zu schädlich einwirken würden.

Ein anderes Verfahren zur Beseitigung von Salzsäuregas aus Gemengen mit Luft u. s. w. ist das von Buisine (Franz. Pat. Nr. 222 801), welcher dazu mit Wasser befeuchtete Pyrit-Abbrände anwendet, die die Salzsäure sehr vollkommen absorbiren sollen. Dabei bildet sich je nach den Umständen festes Eisenchlorid oder eine Lösung desselben, die man natürlich verwenden kann.

Achtes Capitel.

Schwache Säure. Controle der Condensation. Betriebsresultate. Reinigung, Pumpen, Versendung der Salzsäure.

Die Arbeit mit den Condensationsapparaten ist eine ungemein einfache, und beschränkt sich auf die Beobachtung zweier Dinge: erstens, der möglichst vollkommenen Condensation aller in den Gasen enthaltenen Salzsäure; zweitens, der Gewinnung von möglichst viel starker Salzsäure. In manchen oben berührten Fällen fällt die zweite Anforderung ganz fort. Bei ungenügendem Kühl- und Condensationsraum oder unzweckmäßiger Einrichtung der Apparate werden sich beide Anforderungen gegenseitig im Wege stehen; um dabei so gut wie alles HCl zu condensiren, wird man dann unverhältnißmäßig viel Wasser anwenden und somit keine starke Säure gewinnen können. Bei einem rationellen Systeme dagegen, wie sie oben beschrieben worden sind, kann man mit Fug und Recht die Anforderung stellen, daß wenigstens das Pfannengas so gut wie vollständig, sage bis auf $^1/_2$ oder 1 Proc., und zwar sämmtlich zu starker Säure condensirt werde. Das Muffelgas, sowie das Gas aus offenen Flammöfen, läßt sich ebenfalls noch ganz vollständig condensiren; jedoch geschah dies früher bei dem Muffelgas häufig, bei dem Flammofengas stets selbst in den besten Fabriken nur mit Hülfe eines Waschthurmes, so daß also eine gewisse Quantität der Säure in Form von schwach saurem Wasser erhalten wurde, welches nur sehr beschränkte Anwendung finden konnte. Man verwendete es namentlich da, wo ohnehin eine Verdünnung der starken Säure eintreten mußte, z. B. in der Fabrikation von doppelt kohlensaurem Natron, und in der Schwefelregeneration; jedoch mußte man dabei meist starke Säure zusetzen, und diese beiden Verwendungen sind ohnehin jetzt als erloschen zu betrachten. Fernere Verwendungen sind die zur

Ausziehung des Kupfers aus geröstetem Pyrit (wozu aber meist von der chlorirenden Röstung schon genug Säure geliefert wird), zur Reinigung von Koks, Eisenerzen und feuerfesten Thonen von solchen Stoffen, welche ihrer Qualität schaden; jedoch ist es nur ganz ausnahmsweise möglich, die schwache Thurmsäure zu den letzteren Zwecken zu verwenden, weil ihr sehr geringer Werth die verhältnißmäßig enormen Verpackungs- und Transportkosten unmöglich tragen könnte. Gewöhnlich wird man es umgekehrt darauf anlegen, lieber die Mineralien, Erze ꝛc. in die Fabrik zu transportiren und gleich dort mit der schwachen Säure zu behandeln. Eine solche Verwendung findet z. B. die schwache Säure zu Stolberg für die Reinigung von Zinkerz. In ähnlicher Weise würde man verfahren, wenn man den Vorschlag von J. Maxwell Lyte (Engl. Patent vom 15. Februar 1877) ausführen wollte. Nach diesem soll man gemischte Erze von Bleiglanz und Blende, welche man bekanntlich selbst bei nicht ganz unbedeutendem Silbergehalt häufig nicht vortheilhaft verhütten kann, mit „mäßig concentrirter“ Salzsäure und Wasserdampf digeriren, bis das Zink und Eisen sich auflösen, nebst etwas Chlorblei, welches jedoch beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt. Dieses wird mit der Hauptmenge des Chlorbleies, welche im Rückstande bleibt, zusammen auf Blei verarbeitet: die Lösung von Chlorzink wird mit Kalk in der Siedhitze gefällt, das Zinkhydroxyd in Ziegelform gepreßt und wie gewöhnlich verhüttet (was bekanntlich bei dieser Gewinnungsart schwierig ist).

Es bleibt jedenfalls immer das Bestreben des Sulfatfabrikanten, die Production schwacher Säure auf ein Minimum zu beschränken, was eben nur durch rationelle Kühl- und Condensationsapparate möglich ist, und wozu natürlich auch die im vorigen Capitel berührten Einrichtungen zur Verwendung der schwachen Säure für Speisung der Thürme gehören.

Man ist heute in den meisten gut eingerichteten Fabriken dahin gekommen, die Waschthürme auch für Muffelöfen ganz abzuschaffen, entweder (wie namentlich in England) dadurch, daß man den Koksthürmen außerordentlich große Dimensionen giebt, oder aber durch Einschaltung einer genügenden Anzahl von Trögen oder Thonflaschen zwischen dem Sulfatofen und dem Thurme. In Folge davon ist die Menge der schwachen Salzsäure viel geringer geworden; was davon noch gemacht wird, verwendet man meist zur Speisung der Hauptthürme (S. 302).

Controle der Condensation.

Die Controle der Salzsäure-Fabrikation muß sowohl die Stärke der Säure, als auch ihre völlige Condensation berücksichtigen. Die aus den Thürmen, resp. Trögen oder Thonflaschen abfließende Säure soll bei Verkaufssäure 21 bis 22° B. (17 bis 18° D.) im Winter, 19 bis 20° B. (15 bis 16° D.) im Sommer zeigen; bei Verbrauchssäure genügen häufig 15 bis 18° B. (11½ bis 14° D.); besser ist jedoch auch obige Stärke. Man nimmt in den meisten Fabriken nur einige Male des Tages Proben, welche man mit dem Aräometer prüft; besser ist es jedoch, die aus den Apparaten abfließende Säure durch einen Glascylinder fließen zu lassen, in welchem ein Aräometer befindlich ist, so daß man mit einem Blicke sich von der Stärke der Säure überzeugen kann, ohne den Zeitaufenthalt und die Unannehmlichkeit des Probeziehens zu haben.

Man verliere natürlich nie aus den Augen, daß das Aräometer bei erhöhter Temperatur viel weniger zeigt; daß also z. B. nach der auf S. 36 gegebenen Tabelle eine Salzsäure, welche bei 19,5° C. 13° B. zeigt, bei 100° C. nur 9° B. zeigen wird. Man muß also die Säure vor dem Messen auf gewöhnliche Temperatur abkühlen lassen.

Angus Smith giebt (im 11. Bericht der englischen Fabrik-Inspection, S. 40) ein specielles Beispiel des Herganges der Condensation in einer Fabrik zu St. Helens, welche in 24 Stunden 6,6 Tonnen rohes Kochsalz verarbeitet und daraus 3,808 Tonnen reines HCl oder 12,694 flüssige 30 procentige Salzsäure von 1,155 Volumgewicht erhalten sollte. Es scheint, daß hier ein Muffelofen vorhanden war und Pfannen- und Ofengas in einen gemeinschaftlichen Thurm gingen. Vorher passirten sie einen kleinen Behälter dicht bei dem Ofen, in welchem sich in 24 Stunden etwa 9 Liter sehr unreiner Salzsäure von 27 Proc. und 46° C. verdichteten. In einem zweiten, entfernteren Behälter sammelten sich in der nämlichen Zeit 1360 Liter 31 procentige Salzsäure von 32° an; der Thurm lieferte 11,32 cbm 29 procentige Salzsäure von 54,5°. Der Gehalt der entwickelten sauren Gase an Salzsäure und Wasserdampf wurde bei zwei verschiedenen Untersuchungen wie folgt gefunden (augenscheinlich I. zur Zeit der intensivsten, II. zur Zeit der schwächsten Gasentwickelung).

I.

	Gramm Wasser in 1 cbm Gas	Gramm Salzsäure in 1 cbm Gas
Gas 1 m von der Pfanne	1109,27	1511,99
„ in der Nähe des Calcinirofens . .	44,35	304,53
Am Eingange zum Thurme	51,06	293,38

II.

	Gramm Wasser in 1 cbm Gas	Gramm Salzsäure in 1 cbm Gas
Gas 1 m von der Pfanne	146,0	129,66
„ in der Nähe des Calcinirofens . .	1,46	65,46
Am Eingange zum Thurme	16,23	37,85

Die Temperatur der Gase aus der Pfanne betrug 180°, aus dem Glühofen 315°; am Eingange zum Thurme 60°; trotzdem war, wie man sieht, an dieser Stelle nur ein Achtel des HCl condensirt, und der Thurm muß noch sieben Achtel der Condensation leisten, was augenscheinlich nur durch das in ihm herabströmende Wasser erreicht wird.

Man vergleiche auch die speciellen Angaben über die Condensation in der Griesheimer Fabrik, S. 268 ff.

Sehr wichtig ist die Regulirung des Zuges, wenn der Thurm nicht unmittelbar mit der Atmosphäre communicirt, sondern ein Canal von demselben zu dem Schornstein abgeht. Man muß in demselben jedenfalls einen Schieber (aus starkem Glas, Schiefer, Steinzeug oder Blei) haben, welcher nur so weit geöffnet wird, daß das Gas eben noch durchgehen kann und nicht aus den Arbeitsthüren der Oefen herausbläst. Wenn man mehr Zug giebt, so ist es nicht zu vermeiden, daß etwas uncondensirtes Salzsäuregas mit in den Kamin gelangt, selbst wenn ein Ueberschuß von Wasser vorhanden ist; in manchen Fabriken wird geradezu der

Schieber unter Schloß und Riegel gelegt, weil sonst die Leute am Sulfatofen ihn gern weiter aufmachen, um besseren Zug zu bekommen. Wenn umgekehrt der Zug in dem Condensator nicht genügend ist, was namentlich später leicht eintritt, sobald die Koksfüllung sich gesetzt hat, so kann man entweder durch einen Dampfstrahl im Ausgangsrohre, oder auch durch einen Wasserstrahl nach Art der Bunsen-schen Filtrirpumpe nachhelfen; für letzteren muß dann ein abwärtsgehendes Rohr vorhanden sein.

Von größter Wichtigkeit ist die Controle des Entweichens von uncondensirtem Säuregas. Bei ziemlich feuchter Luft, wie sie in England in der Regel, auf dem Continent aber doch häufig nicht vorhanden ist, kann man schon an dem Aussehen der aus dem Apparate entweichenden Dämpfe bei geübtem Auge einen Schluß auf das Entweichen von Gas ziehen. Zwar sieht man aus den offenen Röhren der Pfannenthürme, welche direct mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, auch bei vollkommenster Condensation fortwährend weiße Wölkchen entweichen; diese bestehen aber dann nur aus Wasserdampf, und unterscheiden sich von salzsäurehaltigem Gase dadurch, daß sie sich sofort in der äußeren Luft auflösen und zerstreuen. Die salzsäurehaltigen Gase dagegen bilden dicke, weiße Nebel, welche sich bei feuchterem Wetter als schwerer Schleier auf weite Entfernung hinziehen und lange in dieser Form zusammenhalten. Häufig treten diese Nebel erst auf, wenn das Gas mit der äußeren Luft in Berührung kommt.

In England, wo das Gesetz ein Maximum von entweichender Salzsäure vorschreibt, und in gut geleiteten Fabriken auch anderswo, begnügt man sich nicht mit dem Aussehen der Gase, sondern stellt stets chemische Proben an. Das entschieden Wünschenswertheste wäre dabei, wenn man einmal den Cubikinhalt des entweichenden Gases genau feststellen, und wenn man zweitens continuirlich eine gemessene Portion desselben durch ein Absorptionsmittel leiten könnte. Das Erstere, die Ermittelung des gesammten austretenden Gasvolumens, hat große Schwierigkeiten, selbst mit Hülfe der Anemometer, die Bd. I, S. 395 ff., beschrieben worden sind. Auch die continuirliche Entnehmung und Messung von Proben hat große praktische Schwierigkeiten; am besten bewährt sich noch eine kleine Gasuhr, welche, um die Corrosion ihrer Theile zu vermindern, hinter dem Absorptionsapparate aufgestellt wird.

Gewöhnlich wird aber nur ein bestimmtes Volumen Gas einmal aus dem Eintrittsrohr und zweitens aus dem Austrittsrohr der Gase abgesogen, und das Verhältniß der Salzsäure in beiden bestimmt. Zum Absaugen bedienen sich die englischen Inspectoren kleiner „Fingerpumpen“, d. h. Kautschukbirnen, welche beim Zusammenpressen fast ganz constante Luftmengen ausgeben; besser sind stehende Aspiratoren. Ein sehr einfacher und billiger Apparat dieser Art ist in Fig. 153 abgebildet. Der Apparat besteht aus zwei Glasflaschen *I* und *II*, von ca. $2^1/_2$ Liter Inhalt, mit guten Kork- oder noch besser Kautschukstöpseln, welche zweimal durchbohrt sind. In jedem Stöpsel steckt ein dicht unter ihm endendes, und ein anderes bis auf den Boden der Flasche reichendes Knierohr. Erstere heißen *a* und *b*, letztere *c* und *d*. Die Röhren *c* und *d* sind durch einen Kautschukschlauch verbunden; ein anderer Schlauch verbindet entweder *a* oder *b* mit dem Apparate, durch welchen Luft gesaugt werden soll, also z. B. mit einer kleinen Woulff'schen

Flasche, welche Wasser enthält und ihrerseits mit dem Ausführungsrohre der Condensationsvorrichtung in Verbindung steht.

Die eine Flasche, also z. B. *I*, wird auf einem Holzgestell oder auf Ziegeln und dergleichen so hoch aufgestellt, daß ihr Boden über dem Halse von *II* befindlich ist. Wenn man nun *b* mit dem Arbeitsapparate verbindet, und an *a* einen Augenblick saugt, so fängt der von *c*, *d* und dem Gummischlauch gebildete Heber an zu fließen, und durch *b* wird Luft aspirirt. Wenn der Inhalt von *I* ausgeflossen ist, nimmt man den Schlauch von *b* fort, stellt die beiden Flaschen um, so

Fig. 153.



daß jetzt *II* oben zu stehen kommt und steckt den Schlauch auf *a* auf; die Verbindung zwischen *c* und *d* bleibt unberührt. Man braucht nur an *b* zu saugen, um den Apparat wieder spielen zu lassen; gewöhnlich bleibt aber in dem Rohre *d* noch so viel Wasser in Form von Perlen stehen, daß der Heber gleich wieder von selbst zu laufen anfängt. Man ermittelt ein für allemal das Volumen oder Gewicht der Wassermenge, welche aus den Flaschen ausfließt, unabhängig von der kleinen Wassermenge, die immer zurückbleibt, welche aber in beiden Flaschen so nahe wie möglich gleich sein muß; auch kann man natürlich, zu genaueren Ermittelungen, die Flaschen noch mit einer angeklebten Papierscala versehen.

Zur Absorption der sauren Gase bedient man sich entweder des destillirten Wassers, oder schwacher Sodalösung, oder auch einer gemessenen Menge titrirter Silberlösung. In letzterem Falle muß man immer mit der Gay-Lussac'schen Schüttelmethode austitriren; im ersteren Falle kann man die Mohr'sche Methode mit einer gewissen Modification anwenden (vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. 1873, **12**, 424). Ein Gehalt von schwefliger Säure findet sich stets, nicht nur in den Schornsteingasen, sondern auch in dem aus dem Condensationsthurme austretenden Gase noch vor der Mischung mit den Feuergasen, vermuthlich entstanden durch Einwirkung von dampfförmiger Schwefelsäure (bezw. SO_3) auf die die Füllung des Condensationsthurmes bildenden Koks. Selbst kleine Mengen schwefliger Säure machen eine Chlorbestimmung nach Mohr (mit chromsaurem Kali als Indicator) unthunlich. Man ist aber darum doch noch nicht genöthigt, zu der viel unbequemeren und langwierigeren Gay-Lussac'schen Chlorbestimmungsmethode zu greifen, sondern man kann folgendermaßen verfahren. Man versetzt die auf Salzsäure zu titrirende Flüssigkeit tropfenweise mit Chamäleonlösung, bis eine ganz schwache rosenrothe Färbung eintritt. Alle schweflige Säure ist jetzt zu Schwefelsäure oxydirt, welche bei der großen Verdünnung durchaus nicht störend wirkt. Man neutralisirt nun mit kohlensaurem Natron, wobei ein Tropfen im Ueberschuß keinen Schaden verursacht, setzt chromsaures Kali zu, und titrirt mit Silberlösung aus. Der geringe Ueberschuß von Chamäleon hat nichts zu sagen und beeinträchtigt die Schärfe der Endreaction nicht im Mindesten.

Fig. 154.



Um mit Sicherheit die geringste Menge von Salzsäure in dem großen Volumen austretender Gase zu absorbiren, genügt ein einfaches Durchstreichen der Gasblasen in einer Woulff'schen Flasche und dergleichen nicht. Man muß vielmehr eine größere Berührungsfläche zwischen Gas und Wasser herstellen, wozu unter vielen anderen der in Fig. 154 gezeichnete kleine Apparat sich gut eignet. Das Gas tritt hier durch das Rohr *a*, wie gewöhnlich nahe am Boden der Flasche, also unter dem Wasserspiegel, ein; der Austritt erfolgt durch das weite Rohr *b*, welches bei *c* mit dem Aspirator verbunden ist. Das Rohr *b* ist unten zu einer Kugel aufgeblasen, in welcher verschiedene kleine Löcher angebracht sind; darüber ist das Rohr mit Glasbrocken gefüllt. Es wird bis gerade auf den Flüssigkeitsspiegel niedergeschoben, und der Gasstrom reißt dann etwas Flüssigkeit durch die feinen Löcher mit nach *b*, wo das Gas und die Flüssigkeiten durch die Glasbrocken zu

Schaum zertheilt werden und in innige Berührung mit einander kommen. Das Rohr *b* muß ziemlich lang sein, weil die Flüssigkeit ziemlich hoch in dasselbe hinaufgesaugt wird. Statt der durchlöcherten Glaskugel kann man auch ein offen endendes Glasrohr nehmen, das durch einen mit feinen Längsrillen versehenen Kork verschlossen ist.

Zum Zwecke des Entnehmens der Gasproben müssen an geeigneten Stellen der Leitungsröhren Löcher von etwa 25 mm Weite gebohrt sein, für gewöhnlich natürlich verstopft; man setzt in diese einen Kork ein, in welchem ein Glasrohr steckt, das etwa bis zu einem Drittel des Radius der Gasleitung, vom Umfange gerechnet, reicht, und welches so gestellt sein muß, daß keine Tröpfchen von etwa sich verdichtender Säure hineinfallen können; außen ist dieses dann mit der Absorptionsflasche, und diese mit dem Aspirator verbunden.

Jurisch (Chem. Ind. 1893, p. 425) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, aus denen hervorgeht, daß sowohl bei horizontalen wie auch bei aufwärts und abwärts gerichteten Luftströmen, in Bleiröhren, Thonröhren und Schornsteinen, die Annahme, daß die Geschwindigkeit des Gasstromes, bei einer Entfernung von einem Drittel des Radius, vom Umfange aus gerechnet, gleich der mittleren Geschwindigkeit des Gasstromes in der ganzen Leitung sei, zu Fehlern führe, die zwischen — 3 und + 30 Proc. liegen können. Für genauere Untersuchungen sei daher die Messung der Geschwindigkeit (im vorliegenden Falle das Absaugen von Gasproben) auf verschiedenen Punkten des Radius unerläßlich. — Leider bekommt man aus der Untersuchung von Jurisch keinerlei Andeutung, wie man es anstellen soll, um aus diesen „verschiedenen Punkten des Radius" die mittlere Geschwindigkeit, bezw. die wahre Zusammensetzung des Gasstromes abzuleiten, es wird daher wohl bei der früheren Methode bleiben müssen, die jedenfalls brauchbare Vergleichungs-Resultate liefern wird.

Beim Hargreaves-Verfahren wird durch die mechanische Formung und continuirliche Trocknung des Salzes nach dem oben, S. 215 ff., beschriebenen Verfahren stets eine gewisse Menge Salz in die Züge fortgerissen, und hierdurch kann das Resultat der Kamin-Inspection zu hoch erscheinen, wenn man die Chloride im Kamingase bestimmt. Fletcher (englischer amtlicher Bericht 1877/78, S. 76) fand, daß sich dieser Fehler vermeiden ließ, wenn man das aspirirte Gas durch Asbest filtrirte. Glaswolle war nicht brauchbar, weil sie Salzsäure zurückhielt (wahrscheinlich durch chemische Einwirkung), während Asbest bei Temperaturen über 110° C. keine Salzsäure zurückhielt. Vergl. auch Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 375.

Die Commission der englischen Sodafabrikanten schrieb 1881 folgende Regeln für die Controle des Salzsäure-Entweichens vor. Man entnehme eine continuirliche Gasprobe durch 24 Stunden hindurch, und täglich eine einmalige Probe mit einer Kautschukpumpe zu bestimmter Zeit, wenn vermuthlich gerade am meisten Gas entweicht; es muß dabei angegeben werden, wie viel Feuergase das Brennmaterial in den Kamin abgiebt, ob man in Flammöfen oder Muffelöfen calcinirt ꝛc. Der Absorptions-Apparat bestehe aus drei Flaschen oder Röhren, gefüllt mit mindestens 100 ccm Flüssigkeit auf eine Tiefe von 75 mm. Die Oeffnung des Eintrittsrohres in die erste Flasche sei nicht über 0,8 mm, in die beiden anderen nicht über

0,5 mm (zu controliren durch Eisendraht von dieser Stärke). Als Absorptionsflüssigkeit diene chlorfreies destillirtes Wasser. Die Schnelligkeit des Absaugens betrage so nahe als möglich 1/2 Cubikfuß (= 14 Liter) pro Stunde. Das Luftvolumen ist für Temperatur und Barometerstand zu corrigiren. Die Analyse wird durch Titriren mit Zehntelnormal-Silberlösung mit chromsaurem Kali als Indicator gemacht. (Es fehlt hier eine Hinweisung darauf, daß dieser Indicator sehr häufig unbrauchbar ist, nämlich wenn zugleich SO_2 im Gase vorkommt. Hierauf hat Messel aufmerksam gemacht; der Verfasser hat gezeigt, daß man durch Zusatz von Chamäleon bis zur schwachen Rosafärbung den Uebelstand völlig aufheben kann; vergl. oben S. 342.)

Es sei hier übrigens auf die Apparate zur Untersuchung der Austrittsgase aus den Bleikammern verwiesen, die im ersten Bande, S. 452 ff., beschrieben und mutatis mutandis auch hier anzuwenden sind. Dort finden sich auch auf S. 459 Abbildungen von zweckmäßigen Absorptionsapparaten, u. a. der in England vielfach gebrauchten Todd'schen Röhren. Auch hier sei nochmals auf die Aufsätze von Lovett (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 210), Pringle (ebendaselbst 1883, p. 58) und Davis (Chem. News **41**, 188) hingewiesen, welche diese Untersuchungen, wie sie in England üblich sind, genauer beschreiben; ferner auf mein „Taschenbuch für Soda-Industrie“ ꝛc. 2. Aufl., S. 153.

Aus den amtlichen Berichten der englischen Regierungs-Inspection, die seit 1863 das Entweichen von Salzsäure in den Fabriken controliren, seien die Angaben aus den letzten Jahren gemacht. Im Jahre 1891 besaßen England, Schottland und Irland 27 (kleine) Fabriken mit Cylindern und 83 eigentliche Soda-(Sulfat)-Fabriken, die im Großen Salz zersetzten:

	1888	1889	1890	1891	1892	1893
Menge des auf Sulfat verarbeiteten Kochsalzes Tonnen	585 498	584 203	602 769	567 863	519 593	467 562
Durchschnittl. Menge des entwichenen HCl Gran pro Cubikfuß	0,089	0,088	0,090	0,081	0,093	0,090
dito Gramm pro cbm . . .	0,205	0,202	0,207	0,186	0,214	0,207
dito in Procenten des überhaupt entwickelten HCl	1,960	1,943	1,950	2,182	1,937	1,716

Andere Angaben finden sich oben S. 326.

Betriebsresultate.

Es sind solche schon früher an mehreren Stellen angegeben worden, namentlich soweit sie die frühere Unvollständigkeit der Condensation bewiesen. Häufig sind in den Fabriken, die ihre Säure ganz oder größtentheils sofort weiter verarbeiten, gar keine Einrichtungen getroffen, um die producirte Salzsäure genau messen zu können; nur wo sämmtliche Säure verkauft wird, hat man eine vollständige Controle darüber. So viel steht fest, daß bei wirklich guten Condensations-Einrichtungen der größte Theil aller entwickelten Salzsäure wirklich gewonnen werden kann. Theoretisch sollten 100 Theile Chlornatrium liefern:

$$\frac{36,46 \times 100}{58,46} = 62,36$$

trockenes HCl, oder ausgedrückt in Säure von 21° B. = 1,171 Vol.-Gew. = 33,65 Proc. HCl bei 15°: 185,3 Gewichtstheile oder 158 Liter für 100 kg NaCl. 100 kg 93 procentiges Kochsalz, wie das englische, sollten demnach theoretisch liefern: 172,3 kg oder 145 Liter (bei 15°) Salzsäure von obigem Gehalte. 98 procentiges Steinsalz von Neu-Staßfurt sollte theoretisch liefern: 181,5 kg oder 154,8 Liter Salzsäure von 21° B., oder 191,3 kg Säure von 20° B.

Bei der Berechnung der zu erhaltenden Säure muß man natürlich nicht nur auf den Chlornatriumgehalt des angewendeten Kochsalzes, sondern auch auf denjenigen des daraus dargestellten Sulfates Rücksicht nehmen. Hierdurch verringert sich die mögliche Ausbeute in entsprechendem Maße.

Von den vielen Angaben über die wirkliche Ausbeute an Salzsäure seien nur einige wenige hier wiedergegeben. Henry Allhusen (Vortrag in der Englischen Naturforschergesellschaft 1864; Auszug in Richardson und Watt's Chemical Technology, vol. 5, p. 235) giebt als Resultat von sechs genauen Versuchen im Großen an, von der möglichen Salzsäure erhalten zu haben:

68,60 Proc. aus dem Pfannengase,
29,40 „ „ „ Ofengase (Flammofen),
2,00 „ Verlust.

Clapham (ebend. p. 260) giebt als Resultat von sechs monatlichen genauen Beobachtungen:

100 feines Salzes gab	55,80 Salzsäure,
In Sulfat gelassen	1,52 „
Verlust	0,38 „
	57,70 mögliche Säure.

In Garrett's Fabrik zu Wigan wurden condensirt (erster Bericht der englischen Inspection):

In den Steintrögen	66,04 Proc.
In darauf folgenden Thonflaschen	33,396 „
Im „ „ Koksthurme	0,562 „
Gefunden im Gase hinter dem letzteren . .	0,002 „
	100,000

Hier ist jedoch nur die Rede von der durch Analyse der Gase ermittelten Salzsäure, und es wurde jedenfalls sonst etwas durch Undichtheiten &c. verloren.

Nach Schrader (a. a. O.) kann man aus 92 procentigem Salz statt 175,9 Thln. (?) Salzsäure von 21 bis 22° B. in der Praxis bis 145 Thle. gewinnen; nach Payen (Précis, 1877, I, 424) statt 154,7 nur 120 bis 125; nach Balard (franz. Jury-Rapport, 1867, 7, 45) bekäme man zu Chauny 95 Proc., nämlich 150 Thle. Säure von 21° B. auf 100 Salz mit 5 bis 6 Thln. Wasser.

Aus deutschen Fabriken erfuhr ich (1878) folgende Ausbringen: a) 133 Salzsäure von 20° B. auf 100 Sulfat, wobei aber nur 72 Kochsalz, im Uebrigen saures Sulfat als Rohmaterial dienten; b) 140 bis 150 Thle. Säure von 20° B. auf 100 Thle. Kochsalz.

In Außig rechnet man nach Mittheilung von Herrn Schaffner auf 148 Thle. Salzsäure von 21 bis 22° B. auf 100 Sulfat, was 170 Thle. Säure auf 100 (98 Proc.) Salz bedeuten würde. In einer der ersten deutschen Fabriken gab man mir 1884 ein Ausbringen von 180 Thln. Säure von 20° B. auf 100 Kochsalz an, was = 172 Thle. Säure von 21° B. sein würde.

Das Ausbringen bei mechanischen Sulfatöfen ist S. 188, 189 u. 193 besprochen worden.

Eine mit Plattenthürmen arbeitende deutsche Fabrik erhielt aus 100 Thln. Steinsalz ein Ausbringen von 183,2 Thln. Salzsäure von 20° B., also mehr als irgend eine der oben erwähnten Fabriken.

Pumpen von Salzsäure.

Früher galt es als eine unvermeidliche Forderung, die Anlage einer Sodafabrik so zu gestalten, daß jedes Pumpen von Salzsäure ausgeschlossen bleibe. Selbst die Hebung der schwachen Säure der Waschthürme behufs Speisung der Thürme für starke Säure wurde nur an ganz wenigen Orten ausgeführt, weil die Pumpen oder Druckfässer, deren man sich damals bediente, zu große Uebelstände zeigten und oft wieder abgeschafft wurden, selbst da, wo sie einige Zeit lang functionirt hatten.

Heute liegt die Sache ganz anders. Die Pumpen aus Steinzeug, die früher mehr als Spielzeug galten, werden jetzt in durchaus brauchbarer Weise angefertigt. Steinzeug kann heute auch haltbar genug gemacht werden, um zu Druckfässern zu dienen. Man kann aber jetzt Salzsäure-Hebewerke auch aus Ebonit (Hartgummi) statt aus der früher angewendeten, leicht schmelzbaren Guttapercha machen. Sogar „säurefeste Bronzen“ und andere denselben Zweck erfüllende Metalllegirungen stehen heute zu Gebote. Endlich bieten die Membranpumpen ein weiteres Mittel dar, um die Berührung der Säure mit Metall zu verhindern.

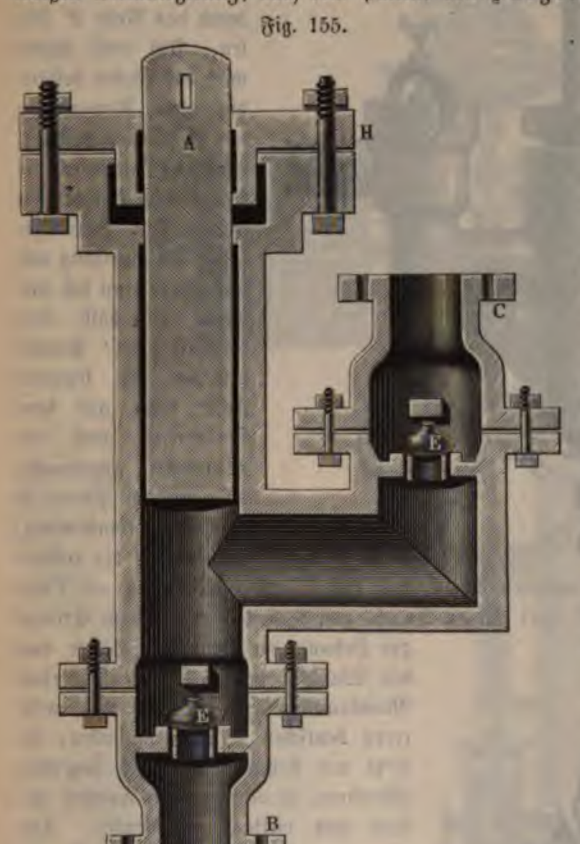
Man ist heute also eigentlich nur noch in Verlegenheit, welches der vielen brauchbaren Hebewerke für Salzsäure man auswählen soll, braucht aber nicht im Mindesten mehr davor zurückzuschrecken, schwache, ja sogar starke Salzsäure auf jede erwünschte Höhe zu heben. Für starke Säure wird man dies aus leicht ersichtlichen Gründen nicht ohne Noth thun, und lieber, wie früher, gleich die Condensationsanlage so einrichten, daß man für die Versendung oder die unmittelbare Verwendung der Salzsäure genügenden Fall behält; aber man ist nicht mehr, wie früher, auf diese Einrichtung beschränkt, sondern kann auch starke Säure leicht heben, was namentlich bei Aenderungen der Fabrik oft ungemein erwünscht ist. Schwache Säure wird heute nach Belieben und vermuthlich in der Mehrzahl der Fabriken gehoben.

Wir wollen nun die wichtigeren Hebesysteme für Salzsäure besprechen. Eigentliche Pumpen kann man aus säurefester Thonmasse (Steinzeug), oder aus Metall mit säurebeständigem Futter, oder ganz aus säurebeständigen Metalllegirungen anfertigen. Von Steinzeugpumpen zeigen Fig. 155 die Construction von Doulton u. Co. in Lambeth-London, und Fig. 156 (a. S. 348) diejenige von Ernst March Söhne in Charlottenburg. Die letztere hat den Vorzug, daß die

Ventilsitze, deren Ventile aus Kautschukkugeln (für Salpetersäure aus Steinzeug) bestehen, leicht zugänglich sind. Die Dichtungsringe bestehen aus Kautschuk oder Asbest, und die Anwendung von Schraubendichtungen, die für ein so sprödes Material wie Steinzeug ein großes Element der Schwäche bilden, ist auf ein Minimum reducirt.

Eine ganz ähnlich-construirte Metallpumpe aus einer eigenthümlichen weißen Metalllegirung, nach dem Patente von Hargreaves und Robinson, wird von W. H. Bailey u. Co. in Salford-Manchester gebaut und in vielen Fabriken mit bestem Erfolge angewendet. Fig. 157 (a. f. S.) zeigt diese Pumpe.

Fig. 155.



Metallpumpen mit säurefesten Auskleidungen und Armaturen in Hartgummi, im Princip immer noch den abgebildeten durchaus ähnlich, baut z. B. A. L. G. Dehne in Halle.

Eine besondere Art von Pumpen, bei denen die sich bewegenden Theile nicht mit der zu pumpenden Flüssigkeit in Berührung kommen, sondern die diese Bewegung durch eine leicht biegsame Zwischenwand mittheilen, sind die Membranpumpen. Dieses System ist in England von Hazlehurst patentirt worden (Nr. 1957, 1874; Nr. 150 u. 2527, 1876). Es wird durch Fig. 158 (a. S. 349) erläutert. AA' ist ein gewöhnlicher Pumpenstiefel; BB' zwei Schalen von Gußeisen; C eine lose Kautschukmembran, welche zwischen den beiden Schalen eingeklemmt ist, so daß weder Flüssigkeit noch Luft von der einen Seite der Membran nach der anderen übergehen kann. DD Kugelventile von Kautschuk; das untere steht mit dem Saugrohr, das obere mit dem Druckrohr für Salzsäure in Verbindung. E ist ein Wasserbehälter, welcher durch F mit der Seite A' des Pumpenstiefels in Verbindung steht. Wenn nun die Pumpe in Bewegung gesetzt wird, so wird die Membran C abwechselnd nach einer oder der anderen Seite

hin gezogen, und wird dabei die Säure durch die Ventile DD ansaugen und weiter pressen. Bei jeder Bewegung des Kolbens nach links steigt das Wasser in der Röhre G auf und fließt oben in E ein; bei jeder Bewegung nach rechts wird dagegen A' sich von neuem durch das Rohr F füllen. Auf diese Weise wird das Wasser beständig ohne Anwendung von Ventilen gewechselt, ohne daß Luft durch die Stopfbüchse K eintreten kann. Das Vorrathsgefäß zur Speisung mit Salzsäure kann sich entweder unterhalb oder oberhalb der Pumpe befinden; im letzteren Falle wird auf dem Saugrohre noch ein Windkessel angebracht. Alle mit der Säure in Berührung kommenden, also die auf der rechten Seite der Membran C liegenden Theile, sind mit Kautschuk überzogen. — Diese Pumpen functioniren in einer ganzen Anzahl von Fabriken mit bestem Erfolge zur Hebung der schwachen Säure von den Waschthürmen. Uebrigens werden Membranpumpen jetzt auch von mehreren deutschen Maschinenfabriken, sowohl mit stehender als mit liegender Membran, in verschiedenen Formen gebaut und vielfach angewendet. Zur Auskleidung der mit Säure in Berührung kommenden Theile dient säurefeste Bronze, Hartblei (das für viele Zwecke nicht taugt) oder Hartgummi. Kolbenlose Membranpumpen mit directer Dampfwirkung baut C. Haußmann in Magdeburg.

Fig. 156.

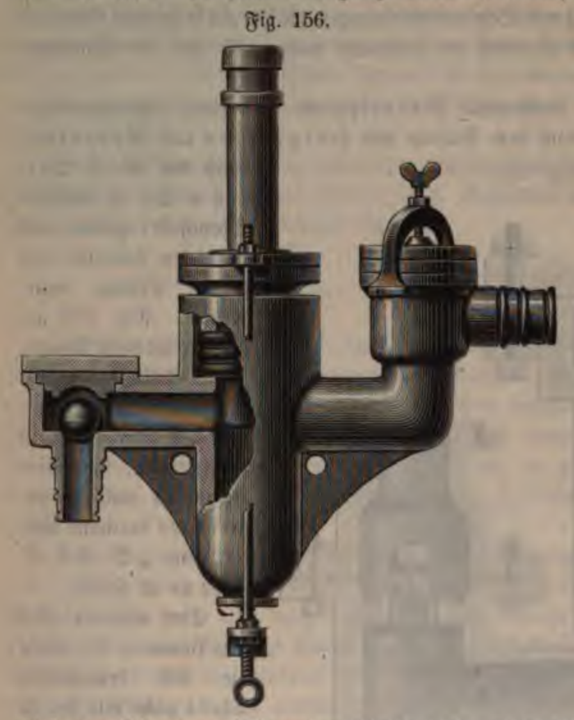


Fig. 157.



Es sei hier erwähnt, daß von den überhaupt in Frage kommenden einfachen Metallen Antimon, namentlich im Zustande großer Reinheit, wohl das einzige ist, das auch kalter oder mäßig heißer Salzsäure und deren Dämpfen wider-

steht. Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. 5809, 1882) haben dieses Metall für Kühlröhren, Verdampfpfannen und andere für Behandlung von Salzsäure bestimmte Apparate patentirt; später folgte Mond mit der auf das gleiche herauskommenden Anwendung desselben für Salmiak. Für Pumpen u. dgl. ist

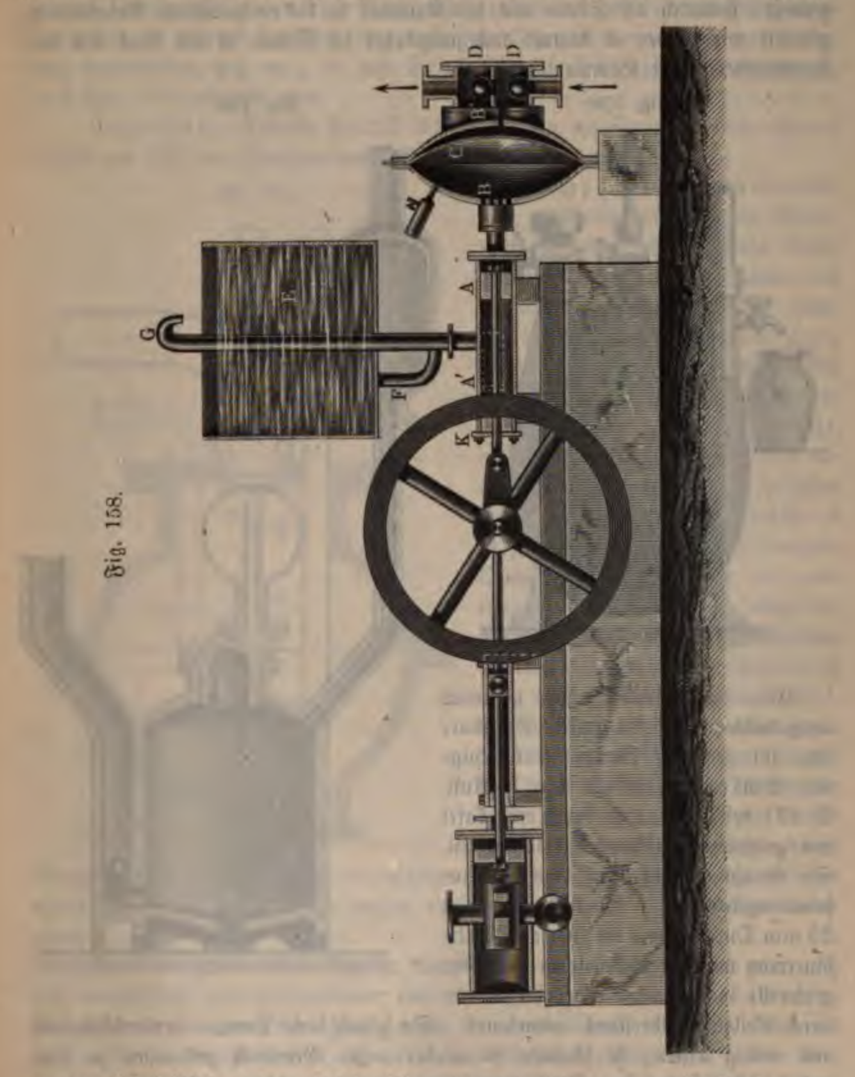


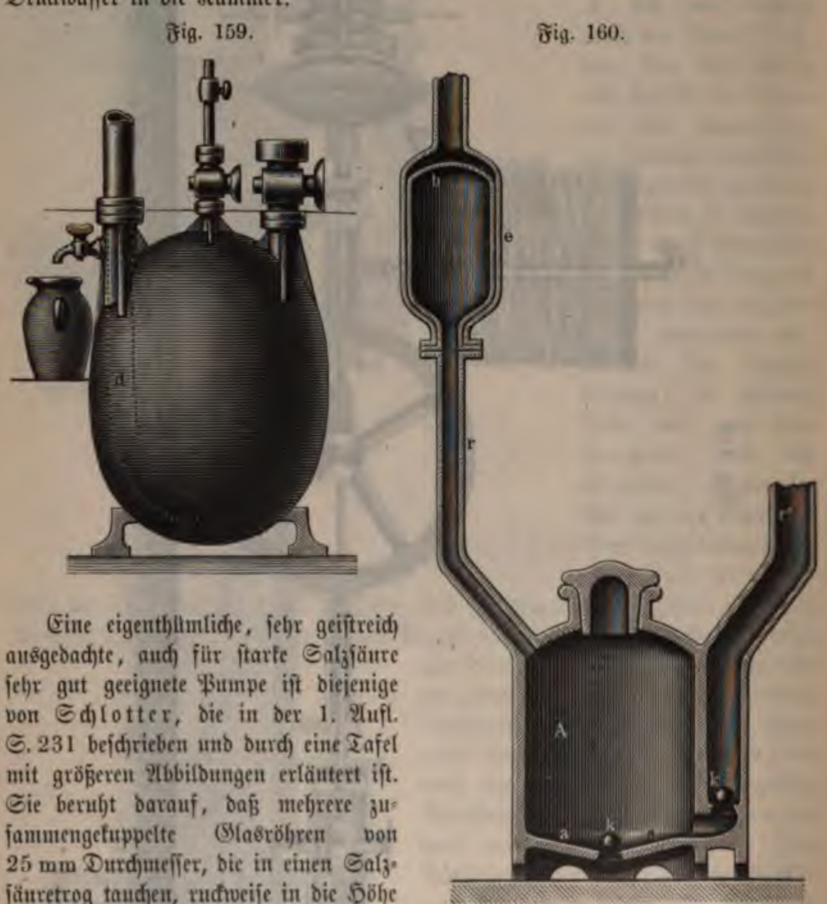
Fig. 158.

es natürlich bei seiner Sprödigkeit nicht gut zu verwenden, vermuthlich aber zum Auskleiden von Druckfässern u. dgl.

Eine säurebeständige Bronze soll man nach Débié aus 15 Thln. Kupfer, 2,34 Thln. Zink, 1,82 Thln. Blei und 1,10 Thln. Antimon machen können (Polyt. Notizbl. 1888, S. 136).

Wordsworth und Wolstenholme (Engl. Pat. 1429, 1882) wenden einen Kautschuksack in einer Kammer an, die er beim Aufblasen fast ganz füllt. Der Sack und die Kammer sind durch besondere Röhren zugänglich. Die zu hebende Säure wird in die Kammer eingelassen und dann Wasser in den Sack gepreßt, wodurch die Säure aus der Kammer in die entsprechende Rohrleitung gedrückt wird, oder es kommt auch umgekehrt die Säure in den Sack und das Druckwasser in die Kammer.

Fig. 159. Fig. 160.



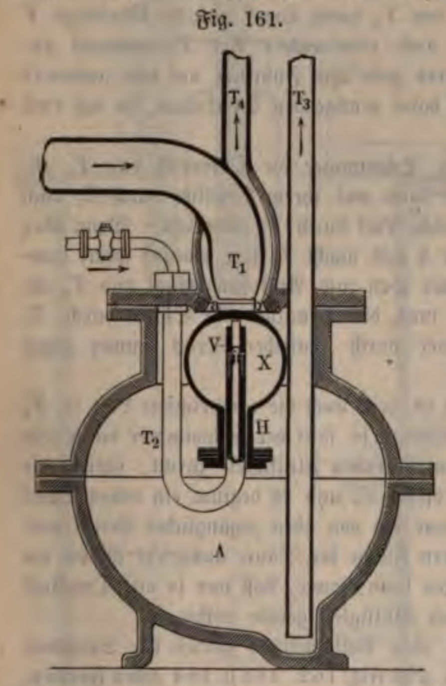
Eine eigenthümliche, sehr geistreich ausgedachte, auch für starke Salzsäure sehr gut geeignete Pumpe ist diejenige von Schlotter, die in der 1. Aufl. S. 231 beschrieben und durch eine Tafel mit größeren Abbildungen erläutert ist. Sie beruht darauf, daß mehrere zusammengekuppelte Glasröhren von 25 mm Durchmesser, die in einen Salzsäuretrog tauchen, ruckweise in die Höhe geschnellt werden und dabei die Säure durch Reibungswiderstand mitnehmen. Da jedoch diese Pumpen zerbrechlich sind und wenig leisten, so scheinen sie wieder außer Gebrauch gekommen zu sein, und sei hiermit auf jene Stelle verwiesen.

Das für das Heben von Schwefelsäure so allgemein verwendete Princip der Anwendung von comprimirter Luft in Druckfässern zum Heben von Flüssigkeiten ist auch für Salzsäure schon lange, anfangs aber in unvollkommener Form, angewendet worden. In der 1. Aufl. dieses Buches, Bd. II,

S. 224 bis 228, ist der von Clapham construirte Apparat, ein mit Guttapercha ausgekleidetes Druckfaß, beschrieben und abgebildet, der aber nur in seiner eigenen Fabrik zur Anwendung kam, weil die dazu nöthige Abkühlung der Säure zu umständlich war und die Apparate dabei fortwährender Reparaturen ausgesetzt waren. Heute würde man diese Verlegenheit entweder durch ein mit Hartgummi ausgekleidetes eisernes Druckfaß, oder noch gründlicher durch ein solches von Steinzeug überwinden, wie es z. B. von Ernst March Söhne in Charlottenburg nach Fig. 159 geliefert wird.

Angerstein (Deutsch. Pat. 27 731) setzt einen thönernen in einen eisernen Kessel und füllt den Zwischenraum nöthigenfalls mit Asphaltpech aus.

Fig. 161.



Wimpf und Schmid (Deutsch. Pat. 45 729) verwenden ein thönernes, auf fünf Atmosphären Druck geprüftes Gefäß A (Fig. 160), das in dem Säurebehälter selbst steht. In dem tiefsten Theile des kegelförmigen Bodens aa befindet sich ein durch die Ventilkugel k geschlossenes Loch. r ist das Luftrohr, r' das durch die Ventilkugel k abgeschlossene Steigerohr. Zwischen der Luftpumpe und dem Gefäße A ist in r eine als Windkessel dienende Erweiterung e angebracht, die durch einen elastischen Beutel b ausgefüllt ist (vergl. die einigermaßen ähnliche Vorrichtung von Wordsworth und Wolstenholme, a. v. S.). Dieser schließt die Luftpumpe gegen die Säuredämpfe in A vollständig ab; beim Arbeiten der Luftpumpe drückt diese nur den elastischen Beutel zusammen, worauf eine entsprechende Menge Säure durch i, k' und r' aufsteigt; beim Zurückgehen des Pumpenkolbens öffnet sich k, Säure tritt von außen ein und der Beutel b wird wieder ausgedehnt.

Statt der gewöhnlichen Art der Anwendung von Druckluft kann man auch sehr vortheilhaft das selbstwirkende und ohne Hähne arbeitende Pulsometer-Princip anwenden, worüber ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 663, und im 1. Bande dieses Werkes, S. 493, ausführlich berichtet habe. Der dort S. 495, Fig. 230, gezeichnete Steinzeugapparat ist der einzige für Salpetersäure bestimmte dieser Classe, ist aber in dieser Form nicht in wirklicher Anwendung. Sehr gut soll der 1892 beschriebene Säurehebungsapparat von P. Kestner in Lille (Boulevard Vauban, Nr. 40) wirken, der in Fig. 161 gezeigt ist. Das Druckfaß A trägt drei Röhren, in deren einer (T_4) das Speiserohr T_1 concen-

trisch angebracht ist. T_2 ist das Rohr für Druckluft, außen mit einem zur einmaligen Regulirung dienenden Hahne versehen, T_3 das Steigrohr für die Säure, T_4 das Rohr zum Entweichen der comprimirten Luft. Das Speiserohr T_1 steht mit einem über dem Druckfasse befindlichen Säurebehälter in Verbindung. Das Luftrohr T_2 tritt seitlich ein, biegt sich nach oben um und endigt im Mittelpunkte des Gefäßes gerade unter der Oeffnung von T_1 und T_4. Die einander gegenüber befindlichen Oeffnungen von T_2 und T_4 werden abwechselnd durch ein Doppelventil geschlossen, das durch den Schwimmer X gebildet wird, dessen kugelförmiger Obertheil beim Steigen des Schwimmers die Oeffnung von T_4 schließt, die mit einem Kautschukringe ab versehen ist, während der im Innern befindliche Stift im Ruhezustande die Oeffnung von T_2 durch Druck auf die Glaskugel V abschließt. (Man kann statt dieses auch eine andere Art Doppelventil anwenden.) Der Hals H des Schwimmers giebt ihm Führung auf dem aufwärts gerichteten Schenkel von T_2, läßt aber dabei genügenden Spielraum, so daß Luft dazwischen aufsteigen kann.

Wenn nun im Ruhezustande der Schwimmer die Oeffnung von T_2 abschließt, so ist T_4 offen und die Säure kann aus ihrem Behälter durch T_1 nach A einfließen, während die in A befindliche Luft durch T_4 entweicht. Wenn aber A gefüllt ist, so steigt der Schwimmer X und macht T_2 frei, worauf sofort comprimirte Luft einströmt, den Schwimmer oben zum Anstoßen bringt und T_4 abschließt. Beim weiteren Einströmen muß die Druckluft die Säure durch T_3 hinauspressen, während der Schwimmer durch denselben Druck immer gegen seinen oberen Sitz angedrückt wird.

Sowie alle Säure herausgedrückt ist, tritt auch die comprimirte Luft in T_3 ein; da aber nun der Druck in A aufhört, so fällt der Schwimmer durch sein Gegengewicht und den Druck der darauf lastenden Flüssigkeit zurück, schließt die Oeffnung des Druckluftrohres T_2 ab, öffnet T_4 und es beginnt ein neues Spiel des Apparates. Man bemerke, daß nur ein von oben zugängliches Ventil vorhanden ist, welches nur mit seiner oberen Fläche der Säure ausgesetzt ist, die nie in das Innere des Schwimmers dringen kann, sowie, daß nur so viel Druckluft verbraucht wird, als für die Hebung der Flüssigkeit gerade nöthig ist.

Eine neuere Form des Kestner'schen Pulsometers, speciell für Salzsäure bestimmt, aus Gußeisen mit Ebonitfutter, zeigt Fig. 162. 163 u. 164 geben Formen, die für Schwefelsäurehebung bestimmt und deshalb ganz aus Gußeisen construirt sind. Für Salpetersäure construirt Kestner ganz neuerdings solche Apparate aus Thon, die von Ludw. Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau O. L. geliefert werden.

Bei der in Fig. 162 gezeichneten Form besteht der Pulsometercylinder aus Guß- und Schmiedeeisen, mit inwendigem Hartgummifutter, mit einem Inhalte von 30 Liter. Die accessorischen Theile sind sämmtlich aus Hartgummi mit Ausnahme des Führungsdrahtes z für das Ventil für comprimirte Luft e, durch welche man dieses von außen bewegen kann (vergl. weiter unten), sowie auch des Ventilsitzes h, welche beiden aus Platin bestehen. Fig. 162a zeigt den Grundriß der oberen Tubulatur, Fig. 162b die Einzelheiten des Luftventiles und seiner Umgebung. Der Apparat kann bei obiger Capacität 1000 bis 3000 Liter pro

Stunde heben. (Die Buchstaben der Zeichnung haben dieselbe Bedeutung wie bei den folgenden Figuren.)

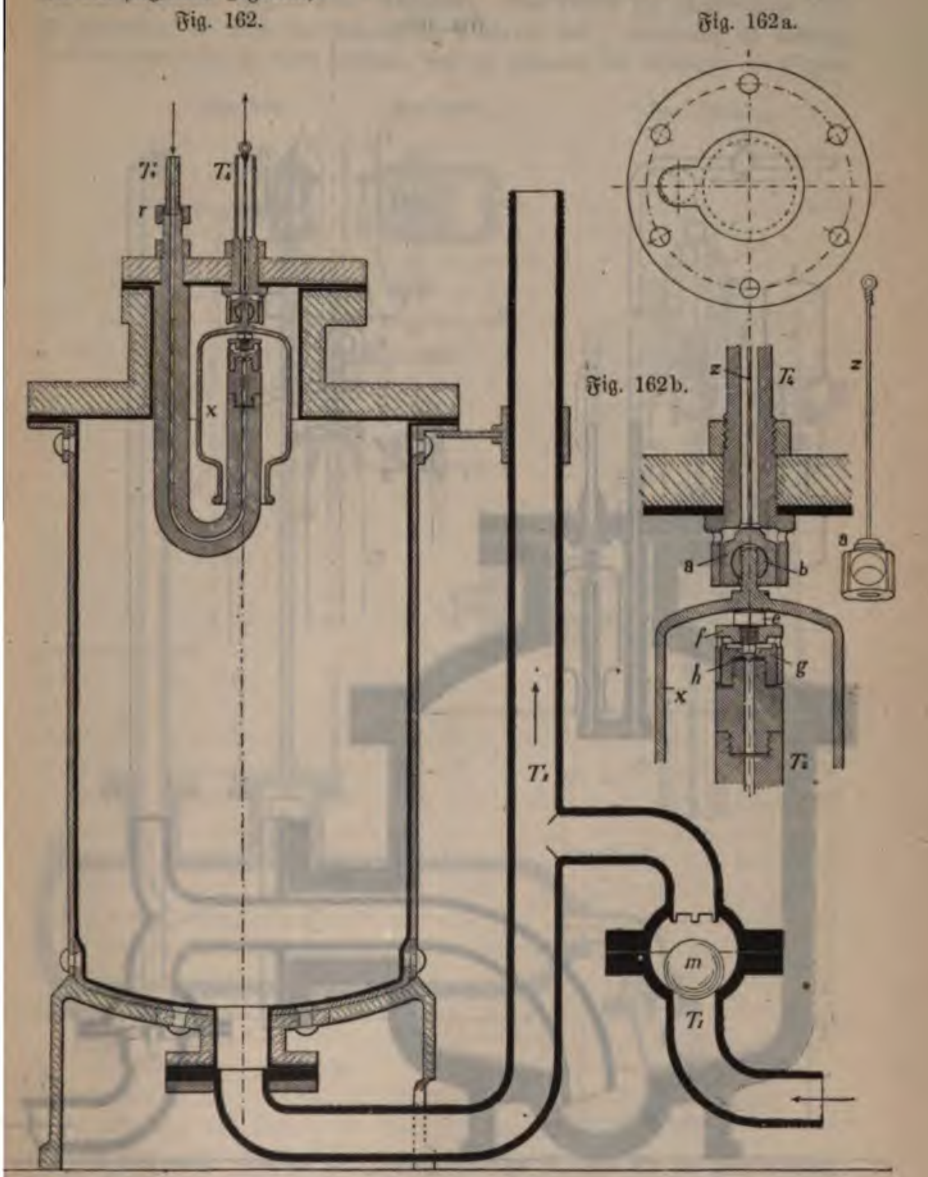
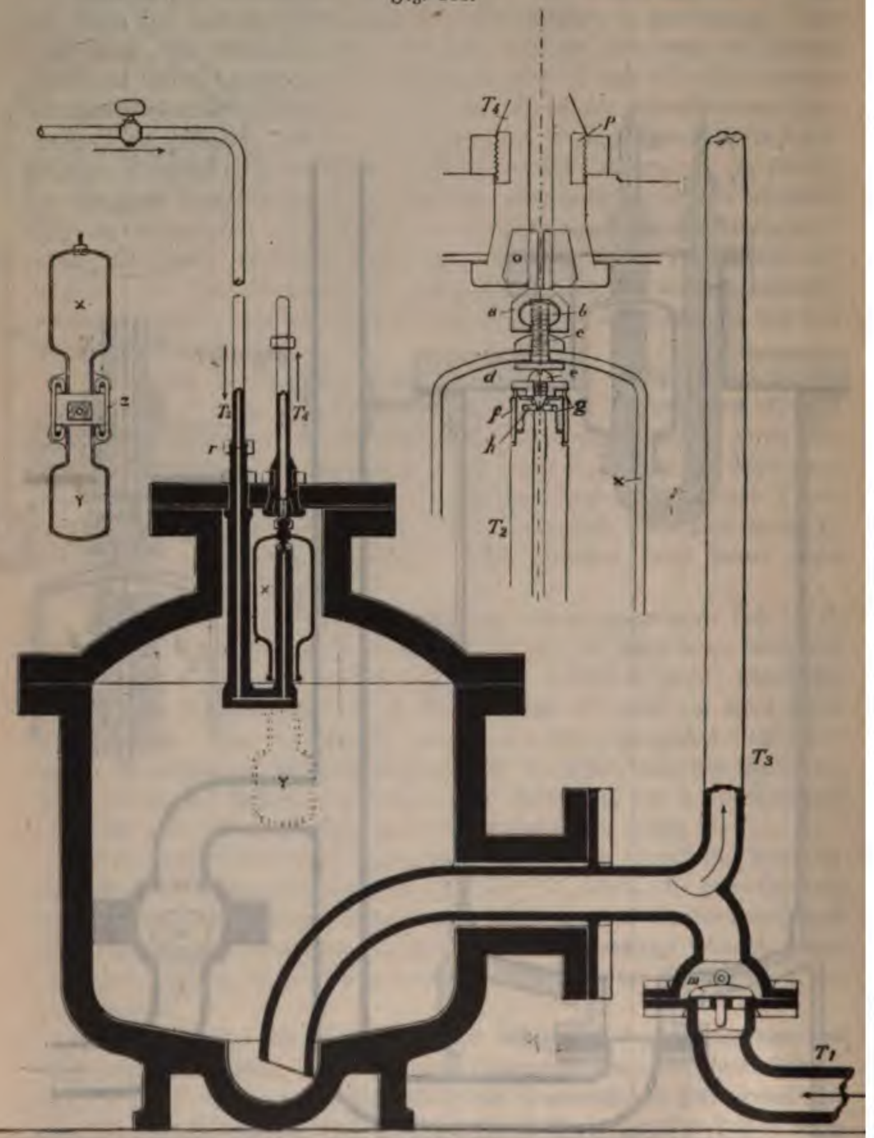


Fig. 162. Fig. 162a.

Fig. 163 und Nebenfiguren zeigen einen aus Gußeisen bestehenden Pulsometer von 50 Liter Inhalt für Schwefelsäure. Die Buchstaben T_1 bis T_4 bedeuten dasselbe wie in Fig. 162. x ist eine als Schwimmer dienende Steinzeugflasche

von 400 ccm Inhalt, die an dem Luftauslaßventil *a* durch eine Schraube *d* und eine Mutterhülse *b* aufgehängt ist. Das Ventil wird durch einen Flügelfortsatz

Fig. 163.



in dem Steinzeugsitze *o* geführt, der innerhalb des Luftaustrittsrohres T_4 liegt. Das Luftventil besteht aus einer conischen Schraube mit Platinspitze, geführt auf dem Lufteintrittsrohre T_2 durch eine Klappe *f*. Der Sitz wird durch ein Platin-

scheibchen h gebildet, das durch die Klappe g festgehalten wird. Alle diese Stücke sind aus Hartblei (mit 5 Proc. Antimon). Das Ventil für comprimirte Luft ist geschlossen, so lange der Schwimmer x darauf ruht; gleichzeitig ist dadurch das Austrittsventil für Luft geöffnet, wie es während des Einlaufs der Säure

Fig. 164. Fig. 164 a. Fig. 164 c.

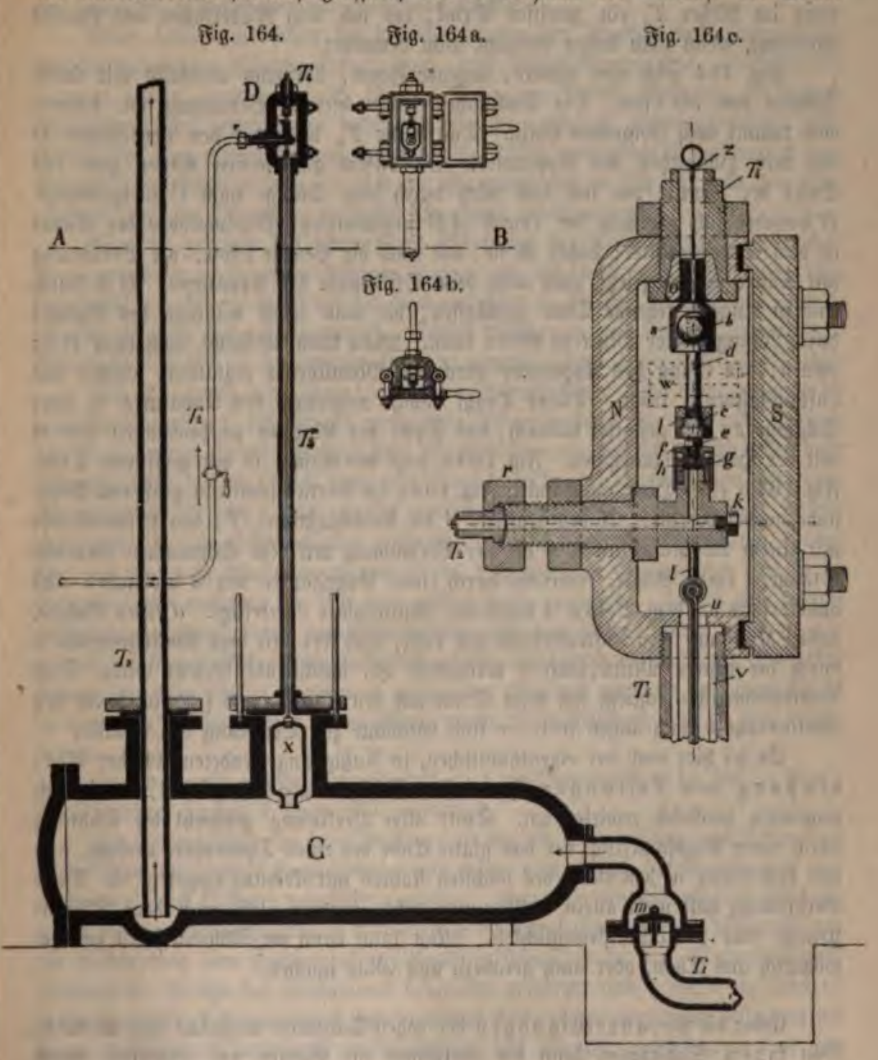


Fig. 164 b.

der Fall sein muß. Sobald die Füllung beendigt ist, hebt sich der Schwimmer, schließt das Luftaustrittsventil und öffnet das Ventil für comprimirte Luft, worauf die Säure durch T_3 in die Höhe gepreßt wird. Der Spielraum des Schwimmers zwischen den beiden Sitzen beträgt 2 mm. Wenn man Säure auf eine große Höhe pressen will, so wendet man die Steinzeugflasche y an, die durch zwei Haken

z an den Schwimmer *x* aufgehängt wird; *y* enthält Säure, deren Gewicht dasjenige des Schwimmers vermehrt, und dadurch das Auslaßventil beim Leergange leichter von seinem Sitze abhebt. Obwohl in diesem Augenblicke die Luft durch das Säuredruckrohr entweicht, so besteht doch durch die Reibung und Emulsionirung im Rohre T_3 ein gewisser Druck, der sich dem Niederfallen des Ventils widersetzt, wenn man dessen Gewicht nicht vermehrt.

Fig. 164 zeigt eine andere, liegende Form, übrigens ebenfalls mit einem Inhalte von 50 Liter. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie früher; doch kommt noch Folgendes hinzu. Das Rohr T_5 verbindet den Ventilkasten *D* mit dem Haupttheil des Apparates. In diesem gußeisernen Kasten geht das Spiel der Ventile vor sich und wird durch eine Stange nach *C* fortgepflanzt. *D* befindet sich oberhalb der (durch *AB* angedeuteten) Maximalhöhe der Säure in dem Speisebehälter; daher ist sie, wie auch die Ventile selbst, der Berührung mit Säure nie ausgesetzt, auch nicht beim Stillstande des Apparates. *D* ist durch eine in Angeln gehende Thür geschlossen, die man selbst während des Ganges durch Lösung zweier Muttern öffnen kann. Man kann übrigens, auch ohne *D* zu öffnen, den Gang des Apparates durch den Metalldraht reguliren, welcher das Luftauslaßventil trägt. Dieser Draht endigt außerhalb des Apparates in einer Schlinge *z*, und gestattet dadurch, das Spiel der Klappen zu beobachten und es mit der Hand vorzunehmen. Fig. 164a zeigt den Kasten *D* mit geöffneter Thür, Fig. 164b einen Horizontalschnitt, Fig. 164c im Verticalschnitt in größerem Maßstabe, wobei bedeutet: *N* den Kasten, S die Verschlußthür, T_2 das Luftdruckrohr mit einem Abschlußventil *e*, *u* die zur Verbindung mit dem Schwimmer dienende Stange, *l* einen Bügel, einerseits durch einen Kugelzapfen mit *u* verbunden und andererseits an dem Bolzen *d* durch die Mutterhülse *c* befestigt. *d* einen Bolzen, dessen Kopf auf dem Lufteintrittsventil ruht, und der mit dem Austrittsventil *a* durch die innere Mutterhülse *b* verbunden ist, welche als Gelenk wirkt. Das Austrittsventil *a* schließt sich beim Druck auf den Sitz *o*, und setzt sich durch den Platindraht *z* nach außen fort. *w* sind Gewichte zur Belastung des Ventils.

Es sei hier auch der eigenthümlichen, in Außig angewendeten Art der Verbindung von Leitungsröhren für flüssige Salzsäure gedacht, welche sich ungemein praktisch erwiesen hat. Statt aller Verkittung geschieht die Dichtung durch einen Kautschukring, der das glatte Ende des einen Thonrohres umfaßt, und mit dem dieses in den Muff des nächsten Rohres mit Reibung eingesetzt ist. Diese Verbindung hält nicht allein vollkommen dicht, sondern giebt auch dem Röhrenstrange eine ziemliche Beweglichkeit. Man kann dann die Röhren selbst wie gewöhnlich aus Thon, oder auch geradezu aus Glas machen.

Ueber die Verunreinigungen der rohen Salzsäure vergleiche man S. 82 ff. Von fixen Substanzen kann die Salzsäure im Kleinen am leichtesten durch Destillation gereinigt werden, mit der gewöhnlichen Vorsichtsmaßregel, den ersten und letzten Theil des Destillates als nicht ganz rein zu entfernen. Namentlich das Eisenchlorid geht gegen Ende der Destillation mit über, und kann auch nicht durch Zusatz von Zink oder Zinnchlorür (zur Verwandlung in Eisenchlorür), wohl aber durch Zusatz von Phosphorsäure zurückgehalten werden.

Sehr häufig wird verlangt, daß die Salzsäure fast völlig frei von Schwefelsäure sei, z. B. für die Reinigung der gebrauchten Knochenkohle in den Zuckerfabriken. Auch für die Chlorfabrikation nach dem Weldon-Verfahren und noch mehr nach dem Deacon-Verfahren ist, wie wir im dritten Bande sehen werden, eine möglichst schwefelsäurefreie Salzsäure nöthig.

Man kann nun schon bei der Fabrikation im Großen und Ganzen die schwefelsäurearme „Pfannensäure" von der schwefelsäurereichen „Ofensäure" getrennt halten, und hat z. B. für den Deacon-Proceß lange nur die erstere gebraucht und die letztere dann durch den Weldon-Proceß nutzbar gemacht. Es handelt sich aber erstens darum, wie man die Säure nöthigenfalls noch weiter von Schwefelsäure befreien kann, als es die Pfannensäure an sich ist, und wie man zweitens auch die Ofensäure in dieser Beziehung reinigen kann.

Eine so gut wie vollständige Befreiung der Salzsäure von Schwefelsäure erreicht man durch vorsichtigen Zusatz von Chlorbariumlösung, und dieses Mittel wird in der That seit vielen Jahren z. B. für die von den Zuckerfabriken gekaufte Säure angewendet. Dieses allbekannte und überall angewendete Mittel ist von Wigg neuerdings patentirt worden (Engl. Pat. 1220, 1882)!

Die Reinigung der Ofensäure von Schwefelsäure wird wohl kaum je in dem Grade verlangt, daß sie als ganz reine Säure verkauft werden kann, sondern nur so weit, daß sie der gewöhnlichen Pfannensäure an Reinheit gleich oder doch möglichst nahe kommt. Dies kann zum Theil schon bei der Condensation geschehen. Es ist bereits S. 325 u. 330 gezeigt worden, daß durch Anwendung eines „Vorthürmchens" die Schwefelsäure großentheils zurückgehalten werden kann, indem dort nur so wenig Wasser verwendet wird, daß aus dem Gasgemenge eine heiße Schwefelsäure entsteht, die sehr wenig Salzsäure zurückhält. Jedoch eine irgend vollständige Zurückhaltung der Schwefelsäure ist auf diesem Wege nicht zu erreichen, da in den Gasen wesentlich Schwefelsäureanhydrid enthalten ist, das beim Ueberleiten über Wasser keineswegs ganz leicht absorbirt wird, so daß man öfters in den letzten Thonflaschen einer Serie mehr Schwefelsäure als in den ersten findet.

In einer recht gut geleiteten Fabrik wird die Pfannensäure $^1/_8$ bis $^1/_4$ Proc., die Ofensäure $^3/_4$ bis 1 Proc. SO_3 aufweisen.

Die Schwefelsäure in der Ofensäure ist für die Entwickelung von Chlor aus natürlichem Braunstein kaum störend und ersetzt dort einfach ihr Aequivalent von Salzsäure durch Bildung von Mangansulfat. Beim Weldon-Verfahren stört sie jedoch schon einigermaßen, indem dort durch das massenhaft vorhandene Chlorcalcium ein Niederschlag von Calciumsulfat (Gyps) entsteht, der in den Neutralisationsbrunnen die Menge des Schlammes bedeutend vermehrt und früher, ehe man es verstand, diesen Schlamm durch systematisches Auswaschen oder durch Filterpressen seiner löslichen Bestandtheile zu berauben, viel Verlust an Mangan bei der Regenerirung desselben verursachte. Um dies zu verhüten, schlugen Weldon und Strype vor (Engl. Pat. Nr. 222, 1881), die Ofensäure schon vor dem Gebrauche mit der bei dem Weldon-Verfahren abfallenden Chlorcalciumlösung zu behandeln und die klare Säure von dem Gypsniederschlage zu trennen. Wir kommen darauf im dritten Bande zurück.

Weitaus schlimmer als bei dem Weldon'schen Verfahren wirkt ein Schwefelsäuregehalt der Salzsäure bei dem Deacon-Verfahren, wie wir im dritten Bande genauer sehen werden. Man hat deshalb viele Jahre lang nur die Pfannensäure für dieses Verfahren verwenden können und die Ofensäure anderweitig aufarbeiten müssen. Dieser große Uebelstand hat selbstverständlich verschiedene Vorschläge zur Reinigung der Ofensäure hervorgerufen, wobei man zuweilen darauf ausging, gleich das für das Deacon-Verfahren passende Gemenge von Luft mit Chlorwasserstoffgas darzustellen.

E. Solvay schlug schon 1880 (Engl. Pat. Nr. 837, 1880) die Anwendung von Chlorcalcium zur Darstellung von gasförmigem reinen HCl aus unreiner Salzsäure vor. Ein zweites Patent von Solvay u. Co. (als Mittheilung an W. L. Wise, Engl. Pat. Nr. 12421, 1884) schreibt vor, die unreine Salzsäure in concentrirte kochende Chlorcalciumlösung, deren Siedepunkt 150 bis 160° ist, in der Art einfließen zu lassen, daß die Temperatur nie unter 100° fällt; hierbei entweicht reines Chlorwasserstoffgas. Man bewirkt hierbei ein Umrühren der Flüssigkeit auf mechanischem Wege, oder auch durch einen Luftstrom, den man so einrichten kann, daß man ein für den Deacon-Proceß taugliches Gasgemenge erhält. Man kann dieses Verfahren zu einem continuirlichen machen, wenn man durch einen in mehrere Abtheilungen getheilten Apparat einen fortwährenden Strom von heißer concentrirter Chlorcalciumlösung zugleich mit so viel unreiner Salzsäure, als der erstere zu zersetzen im Stande ist, durchfließen läßt. Hierbei wird fortwährend gasförmiges HCl abgegeben, während die (nunmehr verdünnte) $CaCl_2$-Lösung so gut wie frei von HCl abfließt. Man neutralisirt darin die etwa übrig bleibende Säure mit Kalk, concentrirt die Lösung durch Eindampfen und benutzt sie von Neuem. Vergl. auch das deutsche Patent Nr. 14432.

Ein französisches Patent von Margueritte (Nr. 217005) beschreibt ebenfalls die Reinigung der Salzsäure durch Chlorcalcium, ohne wesentlich Neues zu geben.

Nach Vorster (Deutsch. Pat. Nr. 50510) soll man die Sulfatofengase vor dem Eintritt in die Condensation durch einen Thurm führen, in dem sie mit einem feinen, langsam niedergehenden Regen von Chlorbariumlösung zusammengebracht werden. Die Temperatur in diesem Thurme wird so hoch gehalten, daß keine Verflüssigung von Salzsäure eintreten kann.

Lunge und Naef (Deutsch. Pat. Nr. 52262; Fischer's Jahresb. 1890, S. 504) haben auf Grund von Laboratoriumsversuchen den Vorschlag gemacht, aus der unreinen Ofensäure die reine Salzsäure durch einen heißen Luftstrom auszutreiben, und zwar mit gerade so viel Luft, daß dabei ein für den Deacon-Proceß oder ähnliche Chlorbereitungsverfahren taugliches Gemisch von Gasen entsteht. Hierzu muß man auch die Salzsäure selbst erwärmen, und muß durch rationelle Anwendung des Gegenstromprincips (wozu eine Combination von Trögen mit einem „Heißluftthurm" vorgeschlagen war) die Wärme möglichst ausnutzen. Statt heißer Luft kann man sehr vortheilhaft heiße Muffelofengase selbst benutzen, die sich dabei so weit abkühlen, daß sie ihre Schwefelsäure zugleich mit derjenigen der früher condensirten Ofensäure abgeben. — Dieser Vorschlag wurde von sehr competenten Praktikern für durchaus ausführbar und vortheilhaft

erklärt, kam aber nicht zur Durchführung, weil inzwischen das jetzt zu beschreibende Hasenclever'sche Verfahren die vorliegende Aufgabe gelöst hatte und die wenigen hier in Betracht kommenden Fabriken sich nicht darauf einlassen wollten, die unvermeidlichen Kosten für die Durcharbeitung eines neuen Verfahrens auf sich zu nehmen.

Während keines der erwähnten Verfahren in die Praxis eingedrungen ist, ist dies mit einem schon 1883 von Hasenclever (Engl. Pat. Nr. 3393) vorgeschlagenen und im Namen der chemischen Fabrik Rhenania 1888 wieder patentirten Verfahren (Deutsch. Pat. Nr. 48 280) in ganz hervorragendem Grade der Fall. Es beruht auf Austreibung des Chlorwasserstoffs aus unreiner Salzsäure in der Hitze durch Schwefelsäure. Man verwendet dazu eine Reihe von thönernen Cylindern, A_1, A_2 bis A_{10}, Fig. 165 bis 167, die durch Rohre b mit

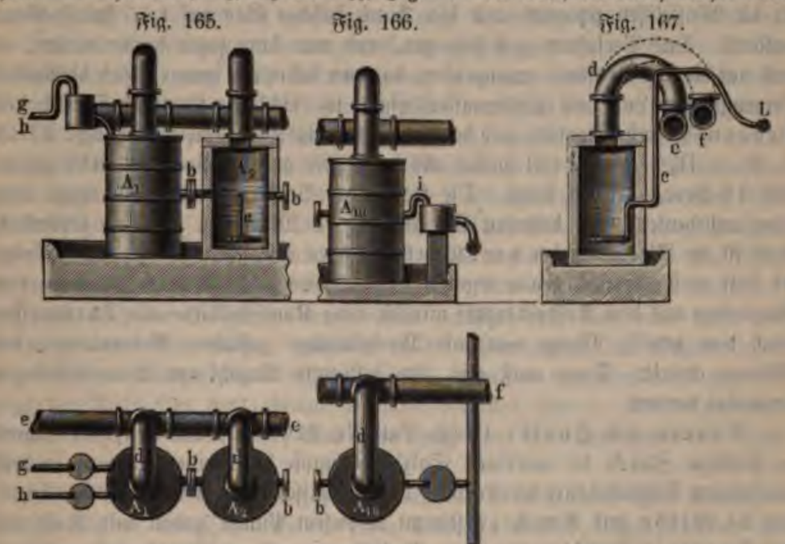


Fig. 165. Fig. 166. Fig. 167.

einander verbunden sind. Zum Mischen dienen mechanische Rührer oder weit vortheilhafter Luft, die aus der Leitung L bei c zugeführt wird, und mit dem Chlorwasserstoff gleich das für den Deacon-Proceß passende Gasgemenge bildet, das durch die Röhren d entweder nach e oder nach f abgeführt wird. Nach e gelangen die für den Deacon-Proceß direct tauglichen Gase, nach f verdünntere Gase, aus denen man nur die Salzsäure wiedergewinnen kann. Bei g und h fließen die rohe Salzsäure und Schwefelsäure etwa im Verhältniß von 100 der ersteren zu 550 kg Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) ein, während bei i eine verdünnte Schwefelsäure von 55° B. ($61^1/_2$° D.) austritt, die durch Eindampfen (in der Praxis mit Oberfeuer, s. Bd. I, S. 593) wieder auf 60° gebracht und wieder verwendet wird.

In der Praxis werden für das Hasenclever'sche Verfahren acht bis zehn Thoncylinder von etwa 0,75 m Weite und 1,2 m Höhe hinter einander verwendet. Sie sind gegen Wärmeverlust durch Holzverkleidung geschützt und unten mit einem

bleiernen oder gußeisernen Mantel für den Fall des Springens umgeben. Die Schwefelsäure läuft mit einem specifischen Gewichte von 1,71 (kalt gemessen) und einer Temperatur von etwa 120°, so wie sie von den Oberfeuerpfannen geliefert wird, ein, und zwar in einer Menge von 7 Thln. auf 1 Thl. Salzsäure von 1,15 specif. Gew. aus den Muffelöfen. Die Luft wird durch ein durchbohrtes Rohr nahe am Boden eingeblasen. Das Säuregemenge durchfließt die ganze Cylinder-Batterie, aber das Gemenge von Luft und Salzsäuregas wird nur aus der Hälfte der Cylinder für den Deacon-Proceß entnommen und die anderen Cylinder dienen nur dazu, um den letzten Rest der Salzsäure aus der Schwefelsäure auszutreiben, da diese sonst bei der Wieder-Concentration die Bleipfanne zu sehr angreifen würde. Dieser Antheil der Salzsäure wird also wieder durch Wasser zu schwacher Säure condensirt, wird dann abgekühlt, auf den Koksthurm für die Muffelöfen gepumpt und hier durch frisches Gas auf 1,15 specif. Gew. verstärkt. Das Verfahren geht sehr gut, und man kann sogar daran denken, es auch auf die Pfannensäure anzuwenden, da man dabei ein immer gleich bleibendes Gemenge von Luft mit Chlorwasserstoffgas im richtigen Verhältnisse für den Deacon-Proceß bekommt, und bei diesem in Folge davon die Zersetzung : $2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$ viel weiter als sonst (bis auf 84 Proc. des HCl gegenüber 45 Proc.) treiben kann. Die Kosten des Verfahrens sind allerdings nicht ganz unbedeutend und belaufen sich auf ca. 15 Mark bei 1000 kg Chlorkalk. Auch ist die Abkühlung der verdünnten heißen Salzsäure lästig. Die Menge der Luft muß natürlich genau regulirt werden; dies geschieht durch Absaugen von Gasproben aus dem Austrittsrohre mittelst einer Kautschukbirne und Durchpressen durch eine gewisse Menge von mit Methylorange gefärbter Natronlauge, bis Röthung eintritt. Dazu muß also eine bestimmte Anzahl von Birnenfüllungen verwendet werden.

Deacon und Hurter (Engl. Pat. Nr. 2104 und 2311, 1888) führen zu gleichem Zwecke die unreinen Salzsäuredämpfe durch einen Thurm, in dem concentrirte Schwefelsäure herabrinnt. (Das englische Patent Nr. 17 272, 1889, von de Wilde und Reychler stimmt in diesem Punkte genau mit Deacon und Hurter's Vorschlag überein.) Nach einem weiteren englischen Patente von Deacon und Hurter (Nr. 15 063, 1888) soll man trockenes HCl durch Einwirkung eines Luftstromes auf ein Gemisch von Kochsalz und Schwefelsäure erhalten.

Die Gesellschaft A. R. Péchiney u. Co. hat folgendes Verfahren patentirt (Franz. Pat. 217 734). Der Apparat zur Entwickelung von reiner aus roher Salzsäure mittelst Luft und Schwefelsäure ist durch eine senkrechte Scheidewand in zwei ungleiche Behälter getheilt, die unten und oben mit einander in Verbindung stehen. Der kleinere ist mit mehreren Becken versehen, der größere mit einem Koksthurme, nach Art eines Gloverthurmes, verbunden, in dem die aus dem Apparate abfließende verdünnte Schwefelsäure durch heiße Gase wieder concentrirt wird. Die in diesem Thurme unten ankommende heiße concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit der wässerigen unreinen Salzsäure in dem obersten Becken des kleinen Behälters, fließt durch alle Becken herab, und tritt dann in den großen Behälter, wo sie von einem Luftstrome durchzogen wird, der das Chlorwasserstoffgas austreibt und mit ihm gemischt der Chlorfabrikation zugeführt wird.

Solvay u. Co. (Deutsch. Pat. 54 730; Engl. Pat. 15 531, 1889) verwenden zur Destillation von Chlorwasserstoff einen länglichen, als Verdampfer dienenden Trog mit einer der Länge nach laufenden, hinten nicht ganz durchgehenden Scheidewand und einer unter dem Boden verlaufenden Feuerung am vorderen Ende. Jede der beiden Abtheilungen ist durch ein Rohr mit einem daneben aufgestellten kleineren geschlossenen Troge, dem eigentlichen Entwickelungsgefäß, verbunden; das eine dieser Rohre ist zum Ausfluß, das andere zum Einfluß da; der kleinere Trog wird nicht geheizt. Man füllt den ganzen Apparat mit Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) oder concentrirter Chlorcalciumlösung, wärmt gehörig vor und läßt durch ein Trichterrohr, das in den kleinen Entwickelungstrog mündet, Salzsäure in ununterbrochenem Strahle einlaufen. Sofort entwickelt sich reiner Chlorwasserstoff, der durch ein Rohr aus dem Entwickelungstroge entweicht, während sich die in dem Troge befindliche Flüssigkeit verdünnt. In einer der Abtheilungen des langen Verdampfers erhält ein Schaufelrad die Flüssigkeit in Bewegung nach einer Richtung hin, und somit fließt die in dem Entwickler sich verdünnende Flüssigkeit langsam durch das eine der Verbindungsrohre in den Verdampfer, geht in diesem entlang, um die Scheidewand herum und schließlich durch das zweite Einfluß-Verbindungsrohr zurück in den Verdampfer, wo sie nicht gleich zu dem ersten Ausflußrohre hinfließen kann, da sie durch Zickzackwände gezwungen ist, einen längeren Weg zwischen beiden Röhren zu machen. Das Trichterrohr für den Eintritt der Salzsäure befindet sich in der Nähe des zweiten (Einfluß-)Rohres. Am besten dient für das Verfahren Schwefelsäure, da auch die Salzsäure immer solche enthält; doch muß man dann den Verdampfer aus Blei machen, während er bei Chlorcalcium aus Schmiedeeisen oder Gußeisen bestehen könnte (sicher nicht, denn es ist undenkbar, daß die Lauge den Entwickler stets absolut säurefrei verlassen wird!). Der Entwickler soll aus Blei mit Steinfutter, oder aber ganz aus Sandstein oder Steinzeug bestehen.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß das Princip, aus roher Salzsäure durch Austreiben mit Schwefelsäure reine Säure zu machen, schon sehr alt ist. So stellte z. B. P. W. Hofmann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 272) reine Salzsäure fabrikmäßig dar, indem er in rohe Salzsäure eine Schwefelsäure von 1,848 Volumgewicht einfließen ließ. Es entweicht dabei sofort salzsaures Gas, welches in einer Waschflasche gewaschen und in destillirtem Wasser absorbirt wird. Dies geht fort, bis die Schwefelsäure das Volumgewicht 1,566 erreicht hat. Natürlich wirkt sie, indem sie der Salzsäure Wasser entzieht und sie so als Gas entbindet; sie hält nur 0,32 Proc. Salzsäure zurück und kann entweder zur Sulfatfabrikation benutzt oder von Neuem concentrirt werden; es kommen also nur ihre Concentrationskosten in Betracht. 100 concentrirte Schwefelsäure liefern 40 reine Salzsäure von 1,181 spec. Gew. Es ließ sich freilich von vornherein erwarten, daß durch das Hofmann'sche Verfahren das Arsen nicht aus der Salzsäure entfernt werden würde; eher kommt noch mehr Arsen aus der Schwefelsäure zu. In der That fand Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 1870, S. 64) das auftretende Gas in allen Stadien der Entwickelung arsenhaltig. Man muß also jedenfalls erst das Arsen vorher entfernen (s. u.).

Ganz reine Salzsäure für pharmaceutische Zwecke will Giudice (Fischer's Jahresb. 1882, S. 373) in der Art darstellen, daß er die zur Zersetzung des Kochsalzes zu verwendende Schwefelsäure mit ein wenig chromsaurem oder übermangansaurem Kali von SO_2 befreit, und den Chlorwasserstoff durch Quecksilber durchleitet, um Chlor, Brom, Jod und Chloreisen abzuscheiden (dürfte schwerlich diesen Zweck erreichen).

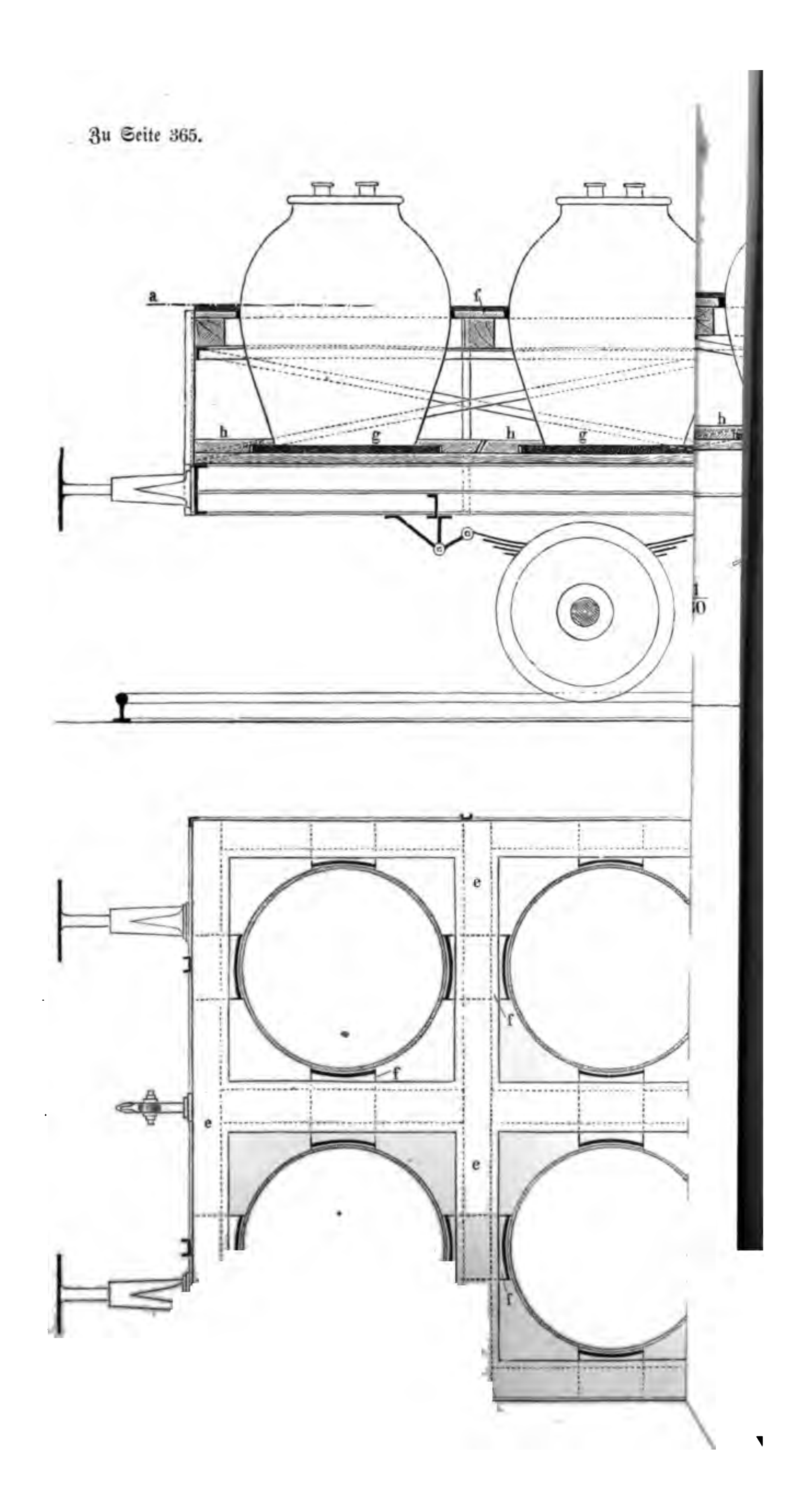
Nach Domonte sollte man schweflige Säure und Chlor aus der Salzsäure durch Durchleiten eines Stromes von Kohlensäure beseitigen können, ohne daß sich ihr Gehalt an Chlorwasserstoff vermindere; letzteres ist freilich von Roscoe und Dittmar, und ersteres von Bolley und Ott widerlegt worden, welche nicht die mindeste Wirkung der Kohlensäure auf den Gehalt der Salzsäure an SO_2 finden konnten (Wagner's Jahresb. f. 1860, S. 190).

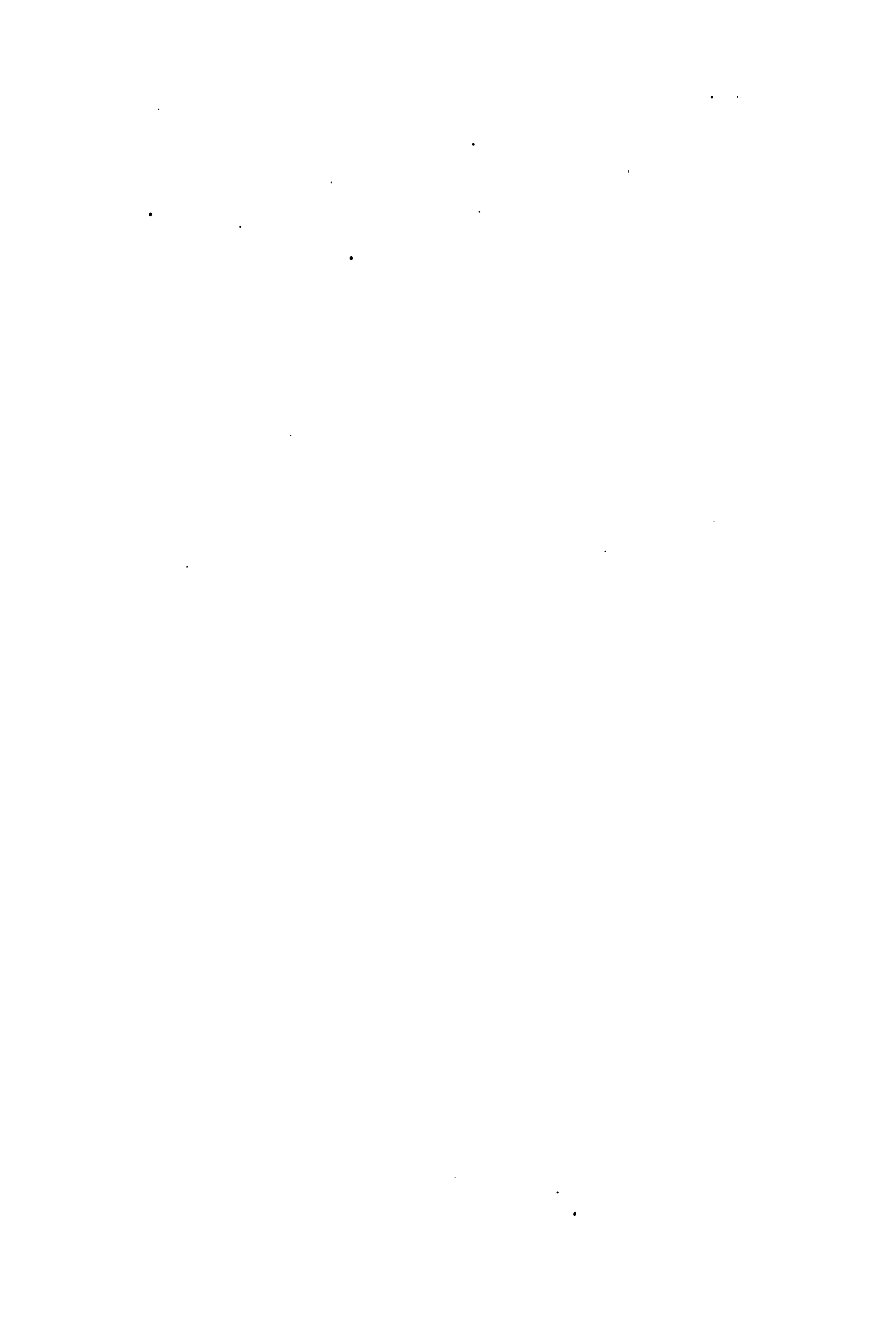
Um aus roher Salzsäure reine, namentlich arsenfreie Säure, darzustellen, ist eine große Menge von Vorschlägen gemacht worden. Nach Houzeau (Compt. rend. 59, 1025; Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 251) soll man eine schwache Säure schon dadurch arsenfrei erhalten können, daß man die unreine Säure in einem offenen Gefäße bis auf zwei Drittel ihres Volums abdampft, wobei alles Arsen als $AsCl_3$ entweicht. Um stärkere Säure zu erhalten, füllt man in einen sechs Liter haltenden Kolben drei Liter rohe Salzsäure, setzt 0,3 g gepulvertes Kaliumchlorat zu, und schließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork, welcher ein Sicherheitsrohr und ein weites Rohr von 0,5 m Länge trägt. Letzteres ist unten ausgezogen und mit etwa 100 g Kupferdrehspänen gefüllt, über welchen noch 7 cm hoch Asbest oder Glaspulver liegen. Die Röhre reicht ziemlich weit in den Kolbenhals hinein, um durch die Dämpfe erwärmt zu werden; ihr oberes Ende ist durch ein Rohr mit einer Wasser haltenden Vorlage verbunden. Wenn man nun destillirt, so geht das $AsCl_3$ durch das $KClO_3$ in nicht flüchtiges As_2O_5 über; das überschüssige Chlor entweicht mit dem HCl, wird aber durch das feuchte Kupfer zurückgehalten und fällt als Lösung von $CuCl_2$ in die Flasche zurück. Damit aber in der siedenden Flüssigkeit stets ein Ueberschuß von Chlor vorhanden sei und dadurch eine Reduction der Arsensäure vermieden werde, läßt man durch das Sicherheitsrohr beständig einen Strom von Salzsäure nachfließen, welche das Zehnfache von der ursprünglichen Menge Kaliumchlorat gelöst enthält. Natürlich ist dieses Verfahren für die Großindustrie viel zu umständlich und theuer, und sein Erfolg ist nach Mayrhofer's Versuchen (s. unten) sehr zweifelhaft.

Bettendorf (Polyt. Journ. 194, 253; Wagner's Jahresb. f. 1869, S. 219) giebt folgende Methode an: Zusatz von einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure, wobei ein brauner Niederschlag entsteht, bestehend aus Arsen mit 1,5 bis 4 Proc. Zinn, jedoch nur in concentrirter Salzsäure von 1,182 bis 1,123 Vol.-Gew.; bei Säure von 1,115 findet nur unvollständige, bei solcher von 1,100 gar keine Fällung statt; vermuthlich weil dann das Arsen nicht mehr als $AsCl_3$, sondern als As_2O_3 in der Flüssigkeit vorhanden ist. Diese Reaction eignet sich nicht nur vorzüglich zur Erkennung von Arsen neben Antimon, da Zinnchlorür nicht auf Antimon einwirkt, sondern auch zur Reinigung der rohen Salzsäure von Arsen; man schlägt es mit rauchender Zinnchlorürlösung nieder,

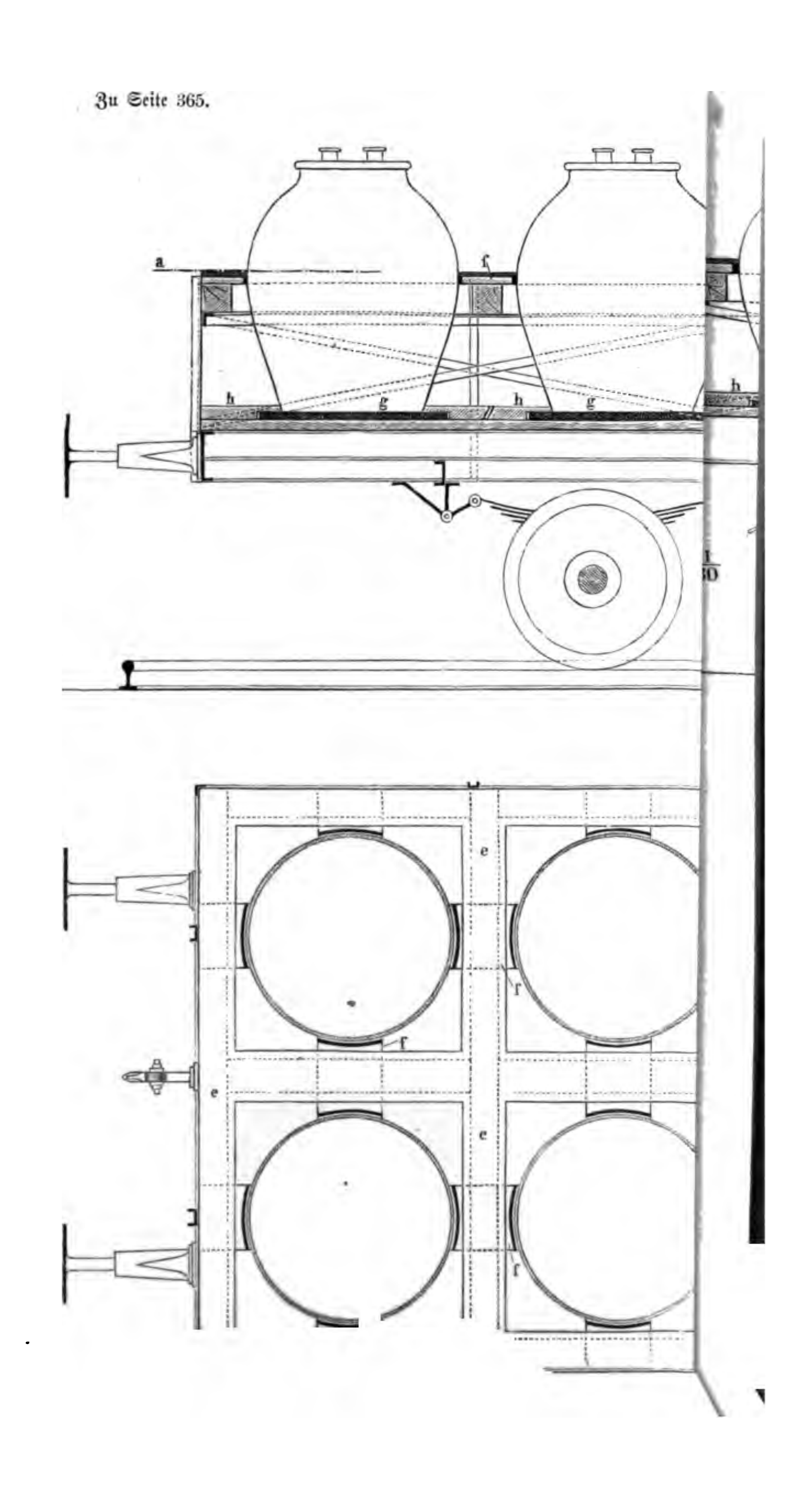


Zu Seite 365.





Zu Seite 365.



in England Guttaperchaflaschen von 75 bis 100 kg Inhalt, die aber 60 Mk. das Stück kosteten, also etwa 15 mal soviel wie ihr Inhalt, und dabei sehr viele Reparaturen erheischten; sie konnten natürlich nur für die Versendung in die Nähe, unter Rücklieferung der Gefäße verwendet werden.

Viel besser bewährt haben sich Eisengefäße mit Hartgummi-Futter, wie sie in Fig. 168 gezeigt sind, wo man auch den zum Entleeren bestimmten

Fig. 168.



Kautschukschlauch mit Quetschhahn sieht. Diese Gefäße fassen 8000 kg und werden z. B. in Chauny ausschließlich angewendet.

In Deutschland trifft man jetzt am gewöhnlichsten große Salzsäure-Gefäße aus Thon (meines Wissens in dieser Art zuerst von der Chemischen Fabrik Griesheim bei Frankfurt angewendet), wie sie durch Fig. 169 versinnlicht sind. Die Firma Ernst March Söhne in Charlottenburg fertigt solche Gefäße im Inhalt von 800 Liter an; Höhe (ohne Deckel) 130 cm, äußerer Durchmesser 105 cm. Zwölf solcher Gefäße werden auf einem gewöhnlichen Wagen von 7,25 m Länge und 2,5 m Breite in zwei Reihen angebracht und durch ein festes hölzernes Rahmenwerk ganz fest gestützt, wobei aber der Boden und alle Berührungsflächen durch Filzunterlagen so elastisch gebettet sind, daß bei Stößen ein Bruch nicht eintreten kann. Diese zwölf Gefäße haben einen Inhalt von zehn Tonnen Säure. Sie bleiben immer auf dem Wagen und werden mittelst Heber gefüllt und entleert.

Fig. 169.



Da die Construction solcher Salzsäure-Transportwagen in durchaus richtiger Weise geschehen muß, wenn sie ihren Zweck eines ganz sicheren Transportes erreichen sollen, so sei hier ein solcher Wagen mit allen Einzelheiten in Fig. 170 bis 173 wiedergegeben. Fig. 170 zeigt einen Längsschnitt, Fig. 171 zwei Horizontalschnitte nach den Linien *a* bis *b* und *c* bis *d* auf Fig. 170; Fig. 172 einen

Querschnitt, Fig. 173 einen halben Schnitt durch einen Topf. Man bemerkt die, an den beiden Enden mit Gummi oder Filz belegten, Holzstücke *ff*, durch die die Flaschen gegen einander abgesteift und die oben durch den leichten Bretterbelag *ee* zusammengehalten werden. *gg* sind Unterlagen für die Flaschenböden von Korkholz. *hh* sind unten an den Töpfen anliegende Holzstücke, ohne Gummibekleidung, fixirt durch die Leisten *ii*. Bei *k* (Fig. 173) sieht man die zum Ausgießen mit Theer und Schwefel bestimmte Fuge.

Pöhl (Deutsch. Pat. 30188) will eiserne Gefäße durch Auskleidung mit Asbesttuch, das durch Tränken mit Paraffin, Wachs, Stearin und dergleichen wasserdicht gemacht ist, für Transport von Säuren verwenden.

Simonet (Deutsch. Pat. 6437) bringt Ballons aus nicht angreifbarem Material in eine aus zwei Theilen bestehende Metallumhüllung; der Zwischenraum zwischen Mantel und Ballon wird mit irgend einem Füllmaterial ausgefüllt.

Einige der im ersten Bande, S. 684 bis 689, beschriebenen Apparate und Verfahren zur Versendung von Schwefelsäure können auch für Salzsäure dienen.

Vorrathsbehälter für Salzsäure.

Als solche dienen meist aus Steinplatten zusammengesetzte Tröge (S. 283 ff.), die freilich schwer und theuer sind. In vielen Fällen kann man sich durch Thongefäße (a. v. S.) helfen, besonders wenn man eine Anzahl derselben durch Heber (aus Glas, Kautschuk oder Thonröhren) in der Art verbindet, daß man die Säure nur in eines der Gefäße einlassen und aus jedem anderen herausnehmen kann, runde Holzbehälter sind Fig. 148, S. 327, gezeigt; sie werden nicht oft angetroffen. Recht gut bewährt haben sich viereckige Holzkästen mit einem Futter von Ziegelsteinen, die mit Theerasphalt verbunden sind; auch der bekannte Kitt aus Asbestmehl und verdünnter Wasserglaslösung dürfte hier verwendbar sein.

T. D. Owens (Engl. Pat. 21294, 1892) construirt Salzsäurebehälter aus zwei Schichten von Holz oder anderem Materiale, mit einem Zwischenraume, in den ein geschmolzenes Gemisch von etwa gleichen Theilen von Schwefel, gemahlenem Schwefelkies und Sand eingegossen wird. Man kann auch die innere Schale von Holz weglassen und obiges Gemenge als einen Ueberzug auf einem Hintergrunde von Holz, Schiefer, Vulkanit oder Metall anwenden. Diese Erfindung soll auch brauchbar für die Darstellung von elektrolytischen Zellen, von Säurekammern, Condensationsthürmen u. s. w. sein.

Statistisches.

Eine genaue Statistik der Salzsäureproduction ist kaum zu erlangen, da das Meiste gleich in den Fabriken zu Chlor ꝛc. weiter verarbeitet wird. Indirect, aber sehr ungenau, kann man darauf aus der Menge des zur Sulfatfabrikation kommenden Salzes schließen; vergl. S. 16 u. 344. Hasenclever schätzt die Production in Deutschland für 1882:

aus 18 Sodafabriken = 126 450 Tonnen Salzsäure von 20° B.
„ 8 Potaschefabriken = 22 000 „ „ „ „
148 500 Tonnen Salzsäure von 20° B.

Im Jahre 1891 wurde nach Deutschland an Salzsäure eingeführt 481,25 Tonnen, von dort ausgeführt 1031,23 Tonnen.

Frankreich führte 1893 3812 Tonnen Salzsäure ein und 1517 Tonnen aus.

Anwendungen der Salzsäure.

Die Anwendungen der Salzsäure sind sehr mannigfaltig. Der größte Theil derselben dient zur Darstellung von Chlor, das seinerseits zu Chlorkalk, anderen Hypochloriten und Kaliumchlorat, außerdem auch in großer Menge direct zum Bleichen verwendet wird. In Deutschland war nach Hasenclever (Chem. Ind. 1878, S. 8) schon damals durch das Eingehen einer Anzahl von Sodafabriken die Nachfrage nach Salzsäure so gestiegen, daß von Manchen die früher nur zur Verwendung derselben betriebenen Nebenfabrikationen, wie diejenige von Chlorkalk, Leim, Bicarbonat, Schwefelregeneration ꝛc. eingestellt wurden.

Die Anwendungen der schwachen Salzsäure sind schon oben S. 337 beschrieben worden. Die Säure dient ferner u. A.

zur Darstellung von Chloriden des Zinks, Zinns, Antimons, Ammoniaks, Bariums, Calciums ꝛc.;

zur Fabrikation des Knochenleims; von Superphosphat; von gereinigtem Beinschwarz; zur Wiederbelebung der Knochenkohle;

zur Bleicherei; theils für sich, theils in Mitanwendung von Chlorkalk, und in unzähligen Fällen in der Färberei und Druckerei;

zur Darstellung verschiedener anderer Säuren, vor allem der Kohlensäure (für Natriumbicarbonat, Mineralwässer ꝛc.);

zum Sättigen von Alizarin- und Resorcinschmelzen ꝛc. und bei vielen anderen künstlichen Farbstoffen;

zur Reinigung des Eisens und Zinks (zum Verzinken, Löthen ꝛc.);

zu Kältemischungen (mit Glaubersalz oder Schnee);

zur Darstellung von Bleioxychlorid (Pattison's Proceß) aus Bleiglanz;

zur Darstellung von Königswasser;

zur Reinigung eisenhaltigen Sandes und Thones für Glasfabrikation und Keramik;

zur Reinigung von Weinstein;

zum Niederschlagen von Fetten aus Seifenwässern und zur Zersetzung von aus denselben gebildeten Kalkseifen;

zur hüttenmännischen Gewinnung von Kupfer, für zinkischen Bleiglanz, Zinkblende ꝛc.;

zur Zinngewinnung aus Weißblechabfällen;

zur Regenerirung von Schwefel aus Soda-Rückständen;

zur Beseitigung von Kesselstein;

als Hülfsmittel bei der Diffusion in der Rübenzuckerfabrikation (Polyt. Journ. 221, 92);

zur Saturation der Syrupe und zur Zuckerfabrikation aus Melasse mit Alkohol,

und für sehr viele andere Zwecke.

Neuntes Capitel.

Darstellung von Salzsäure auf anderem als dem gewöhnlichen Wege.

A. Aus Chlornatrium.

Die Idee liegt nahe, ob man nicht das Chlornatrium statt durch Schwefelsäure auf welchem Wege spalten könne, daß dabei neben der Salzsäure werthvollere Körper als Natriumsulfat herauskommen. [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

1. $2NaCl + MnCl_2 + SO_2 + O + H_2O = MnSO_4 + 2NaCl + 2HCl$,
2. $MnSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + MnCl_2$.

Ebenso soll man Chlorcalcium oder Chlormagnesium verarbeiten können; die Salzsäure soll abdestillirt oder durch Braunstein in Chlor verwandelt werden. Da gar nicht angegeben ist, wie man das Glaubersalz aus dem Rückstande abscheiden soll, so mag eine weitere Besprechung dieses Verfahrens unterbleiben.

B. Aus Chlorcalcium.

Chlorcalcium ist ein sehr naheliegendes Material zur Darstellung von Salzsäure, da es bei verschiedenen chemischen Industrien in ungeheurer Menge in Abgang kommt und keine nennenswerthe directe Verwendung findet. Die Hauptquellen dafür wären die Braunsteinregeneration nach Weldon und in noch weit ausgedehnterem Maßstabe die Ammoniaksodafabrikation. Zuerst hat, wie es scheint, Pelouze darauf hingewiesen (Compt. rend. 52, 1267), daß Chlorcalcium, welches zur Verhinderung des Schmelzens mit Sand gemischt wird, durch Wasserdampf in der Rothglühhitze fast vollständig unter Entwickelung großer Mengen von Salzsäure zersetzt wird. Dieses Verfahren wurde von Solvay aufgenommen, um das Chlorcalcium, welches in der Ammoniaksodafabrikation als Nebenproduct auftritt, zu verwerthen (Engl. Patente vom 9. und 12. Januar 1877, Nr. 77, 91, 171; Deutsch. Pat. Nr. 1185). Man soll die Lösung von Chlorcalcium, resp. Chlormagnesium, bis beinahe zur Trockniß bringen, den Rückstand mit Sand oder Thon in Kugeln und dergleichen formen, diese dann in eiserne oder gemauerte Thürme bringen, welche von außen erhitzt werden und einen Strom von überhitztem Wasserdampf durchleiten; dabei geht dann die Salzsäure fort und kann in gewöhnlicher Weise condensirt werden, oder man läßt sie wieder auf die früher erhaltenen Silicate oder Aluminate von Kalk oder Magnesia wirken, und erhält so auf der einen Seite Chlorcalcium oder Chlormagnesium zurück, auf der anderen gefällte und fein vertheilte Kieselsäure oder Thonerde. Die Silicate oder Aluminate können aber auch in der Ammoniaksodafabrikation direct bei der Zersetzung der Salmiaklösung gebraucht werden (s. im dritten Bande). Bei sehr hoher Temperatur verhält sich die Thonerde wie eine Säure und treibt Salzsäure aus dem Chlorcalcium oder Chlormagnesium aus. Ebenso soll sich sogar schon kieselsaure Thonerde, und natürlich auch Kieselsäure selbst verhalten; es bleiben dann Silicate und Aluminate des Calciums und Magnesiums zurück. Man muß wenigstens das gleiche Gewicht, oder noch mehr, von den erdigen Substanzen auf das Chlorcalcium nehmen; bei Chlormagnesium braucht man nicht so viel. — Was aber den praktischen Erfolg dieses Verfahrens betrifft, so ist dieser ungenügend.

In Solvay's deutschem Patente Nr. 13528 ist ein für obigen Zweck bestimmter Ofen gezeigt, in dem die Luft (für Chlor) oder Wasserdampf (für Salzsäure) zuerst durch die bereits entgasten Rückstände geleitet und dort vorgewärmt werden. Im Patente Nr. 29846 (Engl. Pat. Nr. 7260, 1885) sind die für die praktische Ausführung besten Verhältnisse der anzuwendenden Mengen von Kieselsäure und Thonerde erörtert. Man soll u. A. dem Gemische eine gewisse Menge des Rückstandes von einer früheren Operation zusetzen, um einen

nicht schmelzbaren und zu Cement tauglichen Rückstand zu erhalten. Weitere Patente sind Nr. 31 219, 32 331, 34 404, 34 690, 44 865, 47 204, 50 342 Alle diese können erst im nächsten Bande berücksichtigt werden.

Kayser, Williams und Young (Engl. Pat. 11 492 und 11 494, 1887) beschreiben ganz dasselbe Verfahren, wofür sie einen besonderen Ofen construiren wollen. Auch W. Walker patentirte wieder die Zersetzung von Chlorcalcium, gemischt mit Kochsalz, durch Sand (Engl. Pat. 2019, 1891), wobei er den Rückstand zur Glasfabrikation verwenden will.

Versuche, die ich mit K. Enz angestellt habe (Polyt. Journ. **243**, 160; Fischer's Jahresb. 1882, S. 374), ergaben Folgendes. Beim Glühen von Chlorcalcium im Wasserdampfstrome mit etwas über seinem Aequivalent an Kieselsäure, in Form von mit Salzsäure gereinigtem Kieselguhr, erhielten wir 60,5 bis 66,8 bis 62,3 bis 65,9 Proc. der theoretischen Menge von HCl. Bei Anwendung von 2 Gew.-Thln. Feldspath auf 1 Thl. Chlorcalcium ergaben sich 66 Proc. der theoretischen Menge von Salzsäure; im Rückstande war keine aufgeschlossene Thonerde nachzuweisen. Aber schon beim Erhitzen von reinem Chlorcalcium für sich allein im Wasserdampf erhielten wir in mäßiger Rothgluth 54 Proc., in heller Rothgluth 60 Proc. des HCl, während der Rückstand natürlich stark alkalisch reagirte. Es scheint also durch die Beimengung von Kieselsäure oder Feldspath kein wesentlicher Vortheil erzielt zu werden

Das bei Solvay's Vorschlägen erhaltene Salzsäuregas ist jedenfalls äußerst verdünnt, und es waren wohl seine oben (S. 361) erwähnten Vorschläge zur Gewinnung von starker Salzsäure mittelst Chlorcalciumlaugen bestimmt, diesem Uebelstande abzuhelfen. Aber das ist auch nicht ganz einfach.

Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 103) macht darauf aufmerksam, daß man bei Anwendung von 20procentigen Chlorcalciumlaugen und einem durch Wasserdampf auf 5 Proc. reducirten Salzsäuregase so viel Wasser verdampfen müsse, daß auf 100 Tonnen ursprünglich (in der Ammoniaksodafabrikation) angewendetem Chlorcalcium etwa 1000 Tonnen Wasser kommen, um die Chlorcalciumlauge wieder auf die erste Concentration zurückzubringen. Bedenkt man nun, daß die Zersetzung des Chlorcalciums durch Wasserdampf eine endothermische Reaction ist, bei der man für jedes Gramm-Mol. HCl 26 000 W.-E. zuführen muß, und daß solche Reactionen viel Zeit, Arbeit und Apparate erfordern, so erscheint diese Darstellungsmethode von Salzsäure sehr wenig aussichtsreich.

Twynam (Engl. Pat. Nr. 731, 1885) will aus den Chlorcalciumlaugen durch Behandlung mit Kalk bei 80° Calciumoxychlorid ausfällen und aus diesem durch trockene Luft Chlor, oder durch Luft und Wasserdampf Salzsäure darstellen (was vermuthlich schwerer als aus dem Chlorcalcium selbst sein wird!).

Bramley (Engl. Pat. Nr. 8289, 1687) mischt Chlorcalcium mit calcinirten Eisenerzen und erhitzt im Luftstrome zur Gewinnung von Chlor, im Wasserdampfstrome zu derjenigen von Salzsäure; der Rückstand wird auf Eisen verhüttet.

C. Aus Chlormagnesium.

Bekanntlich ist im wasserhaltigen Chlormagnesium die Magnesia viel loser an die Salzsäure gebunden, als im Chlorcalcium der Kalk. Schon Davy und Graham führen an, daß Chlormagnesium beim Erhitzen sich zersetzt. Schon beim Eindampfen seiner Lösung wird HCl ausgegeben, sobald weniger als 6 Mol. H_2O auf 1 Mol. $MgCl_2$ vorhanden sind, und bei weiterem Erhitzen entweicht Salzsäure in solchen Mengen, daß man früher glaubte, es ließe sich dabei die Reaction $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl$ ganz durchführen. Hierauf gründen sich viele Vorschläge, theils zur Gewinnung von Salzsäure, theils zu derjenigen von Chlor, wovon wir hier nur die ersteren ins Auge fassen können. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß zwar Chlormagnesium lange nicht so häufig wie Chlorcalcium als Nebenproduct anderer chemischer Fabrikationen abfällt, daß aber allein bei der Fabrikation von Kalisalzen in Staßfurt genügend Chlormagnesium entsteht, um den gegenwärtigen Bedarf der ganzen Welt an Salzsäure und Chlor zu decken (s. u.) Auch bei Verarbeitung der Mutterlaugen des Seewassers entstehen große, bis jetzt noch gar nicht benutzte Mengen von Chlormagnesium (S. 107 f.). Namentlich hat man dieses Verhalten des Magnesiumchlorids auch häufig dazu benutzen wollen, um bei der Ammoniaksodafabrikation (worüber man Bd. III vergleichen muß) den Kalk durch Magnesia zu ersetzen, und dann aus dem entstehenden $MgCl_2$ die Salzsäure leichter als aus dem $CaCl_2$ frei zu machen. Es sei schon jetzt bemerkt, daß diese Bestrebungen ohne größeren praktischen Erfolg geblieben sind. Die allermeisten Vorschläge zur Verwerthung des Chlormagnesiums sind überhaupt gar nicht oder doch nur ganz versuchsweise zur Ausführung gekommen. Einige wenige sind, zum Theil mit großer Energie und bedeutenden Geldmitteln, durchgeführt worden, meist jedoch mehr in der Richtung auf directe Darstellung von Chlor. Allerdings wird in Staßfurt auch etwas Salzsäure aus Chlormagnesium gewonnen, aber unter was für Umständen und mit welchem Gewinne, ist nicht bekannt geworden.

Eine gründliche Arbeit über die Methoden zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Chlormagnesium hat Eschellmann geliefert (Chem. Ind. 1889, S. 2, 25, 51). Da wir im dritten Bande darauf zurückkommen müssen, so sei hier nur ein kurzer Auszug aus dem mehr auf die Salzsäure bezüglichen Theile der Arbeit gegeben. Vorangeschickt sei, daß nach Eschellmann gegenwärtig 200 000 Tonnen Chlormagnesium, entsprechend 150 000 Tonnen Chlor, als kaltgesättigte „Endlauge“ in Staßfurt erhalten werden, und daß dieses Chlor nach seiner Berechnung mehr als zureichen würde, um den Chlorkalk, das chlorsaure Kali und die Salzsäure, die zur Zeit überhaupt fabricirt werden, zu liefern, allerdings auf Grund der Annahme, daß dabei das (inzwischen nicht weiter entwickelte) Weldon-Péchiney-Verfahren angewendet würde. Wir gehen hierauf erst im dritten Bande näher ein. Auch Kosmann (Die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium, Berlin 1891) macht eine ähnliche Schätzung, die sogar noch höher kommt, da hiernach allein die verloren gehende Menge von Chlormagnesium 200 000 Tonnen betrüge.

Eschellmann beschreibt eine größere Anzahl von sehr sorgfältig ausgeführten Laboratoriumsversuchen, aus denen sich ergiebt, daß beim Erhitzen von $MgCl_2$, $6H_2O$ auf 250° gerade ein Drittel des Chlors als Salzsäure abgespalten wird, und eine Verbindung von der Formel $2MgO$, $4MgCl_2$, $3H_2O$ zurückbleibt. Beim weiteren Erhitzen tritt bis 350° keine weitere Veränderung ein; aber von da ab geht wieder Salzsäure fort, und bei 550° ist die Reaction so weit fortgeschritten, daß nun die Hälfte aller Salzsäure ausgetrieben ist und die Verbindung MgO, $MgCl_2$ als weiße, krystallinische, spröde, seidenglänzende Masse zurückbleibt, die sich mit Wasser unter Entwickelung von viel Wärme zersetzt. Hierbei macht es keinen Unterschied, ob man das $MgCl_2$, $6H_2O$ für sich oder im Stickstoffstrome erhitzt.

Eschellmann giebt auch thermochemische Daten für die Umwandlung des Chlormagnesiums in Magnesia und Salzsäure oder Chlor, die ich in große Calorien abkürze:

I. für Salzsäure.

Zersetzung von Mg, Cl_2		— 151 W.-E.
„ „ $MgCl_2, 6H_2O$		— 33 „
„ „ H_2, O		— 58 „
Verdampfung von $5H_2O$		— 59 „
		— 301 „
Bildung von Mg, O	+ 147	
„ „ $2H, Cl$	+ 44	+ 191 „
Also negative Wärmetönung		— 110 „

II. Für Chlor.

Zersetzung von Mg, Cl_2	— 151 W.-E.
„ „ $MgCl_2, 6H_2O$	— 33 „
Verdampfung von $6H_2O$	— 70,6 „
	— 254,6 „
Bildung von Mg, O	+ 147 „
Negative Wärmetönung	— 107,6 „

F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 549) giebt ähnliche Berechnungen, ausgedehnt auf das im nächsten Bande genauer zu beschreibende Chlordarstellungs-Verfahren von Péchiney und Weldon mit Magnesiumoxychlorid.

In beiden Fällen wird also auch unter den theoretisch günstigsten Verhältnissen eine sehr bedeutende Menge von Wärme zur Herbeiführung der Umsetzung gebraucht, und werden dadurch alle auf die Darstellung von Salzsäure und Chlor aus Chlormagnesium abzielenden Verfahren von vorn herein als solche charakterisirt, die viel Kohlen verbrauchen werden. Eine von Eschellmann nicht erwähnte, aber aus den gegebenen Daten jedenfalls abzuleitende Folgerung ist die, daß es unvortheilhaft sein muß, Chlormagnesium auf Salzsäure, statt gleich auf das doch viel werthvollere Chlor, zu verarbeiten, da im ersten Falle noch mehr

Wärme als im zweiten verbraucht wird. Aber ganz abgesehen davon, daß wir bisher kein Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium kennen, bei dem nicht, wenn auch unbeabsichtigt, die Darstellung von Salzsäure als ziemlich bedeutende (manchmal vorwiegende!) Nebenreaction auftritt, muß auch (wie ich es schon früher gethan habe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 95) vor einem blinden Vertrauen auf die Anwendbarkeit der thermochemischen Daten auf praktische Verhältnisse gewarnt werden.

Im Folgenden nehme ich Eschellmann's recht zweckmäßige Eintheilung der verschiedenen Vorschläge zur Darstellung von Salzsäure aus Chlormagnesium an, gehe aber natürlich nach den Quellen selbst und füge die nöthigen Ergänzungen bis auf die neueste Zeit hinzu.

1. Erhitzen des $MgCl_2$, $6 H_2O$ von außen unter Zufuhr von Wasserdampf.

Clemm beschreibt schon 1864 (Zeitschr. d. Ver. deutscher Ing., Bd. 8) die Darstellung von Salzsäure durch Erhitzen von Chlormagnesium im Sulfatmuffelofen mit überhitztem Wasserdampf.

Weldon nahm 1869 ein englisches Patent auf dasselbe Verfahren, das er nach Kenntnißnahme des Clemm'schen Verfahrens fallen ließ.

Mac Dougal (Engl. Pat. 2048, 1886) wendet dasselbe Verfahren auf Magnesiumchlorid an, das im Ammoniaksodaverfahren durch Zersetzung von Chlorammonium mit Magnesia erhalten worden ist.

Wilson (Engl. Pat. 3098, 1885) patentirt im Wesentlichen dasselbe, wie Weldon (vergl. unten).

Heinzerling und Schmid (Deutsch. Pat. 41 996; Engl. Pat. Nr. 13 648, 1888) schreiben vor, zur Zersetzung des Chlormagnesiums einen Plattenofen mit hohlen, geheizten Platten (also ganz wie der Liebig-Eichhorn'sche Zinkblende-Röstofen, Bd. I, S. 251) zu verwenden, in den die vorher in einem Muffelofen und dergleichen schon theilweise zersetzte Substanz durch Speisewalzen oben eingeführt und allmälig bis zur untersten, heißesten Platte heruntergebracht wird, von wo aus die Entleerung erfolgt. Verbesserungen dieses Vorschlages bringt ein weiteres Patent, Nr. 48 845. Eschellmann macht darauf aufmerksam, daß das Gegenstromprincip zu diesem Zwecke von Weldon schon 1881 angewendet worden war (doch bleibt die Anwendung der erhitzten Röstsohlen neu).

Der Vortheil dieser Classe von Verfahren beruht in dem Freisein der Salzsäure von verdünnenden Gasen, und der daraus folgenden Reinheit und leichten Verdichtbarkeit. Dem stehen aber nach Eschellmann weit größere Nachtheile gegenüber, vor allem die schwierige Zufuhr der Wärme von außen, die um so mehr wiegt, als man einen solchen Apparat unmöglich aus Eisen, vielmehr nur aus Stein construiren kann. Auch der Wasserdampf muß überhitzt werden und wirkt dabei nur unvollkommen, weil er nicht durch, sondern über die Masse strömt. Nach meinem Dafürhalten ließe sich beides vermeiden, wenn auch nicht in demselben Apparate, nämlich das erstere (die Erhitzung von außen) durch den Boulouvard-Péchiney'schen Schlitzofen mit abwechselnder Erhitzung von innen und darauf folgender Ausnutzung der in den Ofenwänden aufgespeicherten Hitze; das zweite durch Anwendung von mechanischen Mitteln, was freilich auch

Schwierigkeiten wegen der Unmöglichkeit darbietet, die heißen sauren Gase mit Eisen in Berührung zu bringen.

2. Mischen von $MgCl_2$ mit solchen Salzen, die erst bei hoher Temperatur ihr Wasser verlieren, Erhitzen der Mischung und Wiedergewinnung der Salze. Für diese Gruppe von Verfahren nimmt Eschellmann die Priorität für sich in Anspruch, hat aber ein schon 18 Jahre vor ihm genommenes englisches Patent von C. G. Clemm (Nr. 1776, 1863; vergl. S. 115) übersehen, das zwar nicht mit Abfalls-Chlormagnesium, sondern mit Kieserit anfängt, aber doch sofort auf Bildung des ersteren hinauskommt. Clemm löst 1 Mol. $MgSO_4$ und 1 Mol. $NaCl$ in so wenig Wasser als möglich, mischt die Lösungen, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Muffelofen im Dampfstrome. Hierbei entsteht das Doppelsalz $MgSO_4$, Na_2SO_4, daneben etwas MgO und HCl. Aus dem Muffelofen wird das Gemisch in einen Flammofen gebracht, in dem die Salzsäure fast vollständig ausgetrieben werden soll. Der Rückstand, der also das oben erwähnte Doppelsalz enthält, wird in Wasser gelöst und daraus entweder durch Kochen und Aussoggen wasserfreies Natriumsulfat, oder durch Ausfrieren krystallisirtes Glaubersalz erhalten. Man könne aber auch aus einer Lösung $2\,NaCl$ und $1\,MgSO_4$ durch Ausfrieren direct Glaubersalz erhalten (vergl. S. 107 u. 115) und die Mutterlauge von Chlormagnesium durch Eindampfen und Erhitzen im Wasserdampfstrome auf Salzsäure verarbeiten.

Eschellmann selbst (Deutsch. Pat. 17058) wollte dem Chlormagnesium Kieserit oder Bittersalz beimengen (das Patent erwähnt auch Calciumsulfat, oder Chlorcalcium + Magnesiumsulfat) und nach dem Glühen der Mischung das Magnesiumsulfat von der gebildeten Magnesia durch Auflösen in Wasser trennen, um durch Krystallisation das Bittersalz wieder zu gewinnen. Er führt an, daß der praktischen Ausführung des Verfahrens die besonderen Heizkosten für das Gemisch und die Kosten der Wiedergewinnung des Sulfats entgegengestanden hätten — Gründe, die natürlich auch für die anderen Vorschläge dieser Classe gelten.

Konther (Deutsch. Pat. Nr. 41351) mischt das Chlormagnesium mit mindestens dem gleichen Aequivalent von Chlorcalcium und Wasser und erhitzt zum Schmelzen. Hierbei soll das Chlorcalcium das Wasser so lange zurückhalten, daß es schließlich als überhitzter Dampf entweicht und das Magnesiumoxychlorid zersetzt. Der Rückstand wird durch Wasser in Magnesia und Chlorcalciumlösung getrennt und letztere nach dem Eindampfen von Neuem benutzt.

P. de Wilde (Deutsch. Pat. Nr. 50155) beginnt wie Eschelmann und Konther, laugt aber nicht die Rückstände zur Abscheidung von Magnesia mit Wasser aus, sondern pulverisirt sie, führt sie in concentrirte Chlormagnesiumlösung (z. B. Endlauge von der Chlorkaliumfabrikation) ein, verdampft das Gemisch bis zur Teigconsistenz und glüht in einem Sodaofen. Der nun an Magnesia reichere Rückstand wird ein zweites oder drittes Mal zur Zersetzung von Chlormagnesiumlaugen gebraucht. Der zuletzt bleibende, sehr magnesiareiche Rückstand wird mit heißem Wasser ausgelaugt, wobei Magnesiumhydroxyd zurückbleibt, während $MgSO_4$ bezw. $CaCl_2$ in Lösung gehen. Angeblich gewinnt man hierbei 90 Proc. des gesammten Chlors als Salzsäure.

Um Chlormagnesium vollständig in Salzsäure und Magnesia zu zerlegen, werden die Laugen nach Bohlig und Heyne (Deutsch. Pat. Nr. 39566) mit groben Sägespänen gemischt, und das nur noch feuchte Gemenge in Retorten allmälig zur Dunkelrothgluth erhitzt, bis die Gasentwickelung aufgehört hat. Die Concentration der Lauge muß dabei so gewählt werden, daß die entstehende Magnesiakohle nicht viel mehr als 40 Proc. MgO enthält; sonst findet selbst bei starker Erhitzung nur theilweise Zersetzung statt. Die Magnesiakohle soll zur Wasserreinigung nach dem bekannten Verfahren der Erfinder angewendet werden. Eschellmann rechnet dieses Patent zu derselben Gruppe wie die vorigen, weil aus dem Sägemehl in der Rothgluth bei Luftabschluß Wasserdampf gebildet wird, der auf das Oxychlorid zersetzend einwirken kann. Es liegt auf der Hand, daß die hier gewonnene Salzsäure sehr unrein sein wird; auch besteht hier wieder der Nachtheil der Erhitzung von außen.

3. Erhitzen des $MgCl_2$, $6H_2O$ mit directer Flamme unter Zufuhr von Wasserdampf, mit oder ohne Zusätze anderer Körper. Hierher gehören zunächst die vielen schon S. 369 f. kurz erwähnten, von 1877 an datirenden, Solvay'schen Patente, die zugleich für Chlorcalcium gelten und dieses jedenfalls in erster Linie im Sinne hatten; auch scheinen sie nur mit diesem Körper versucht worden zu sein, und zwar neuerdings hauptsächlich in der Absicht, nicht Salzsäure, sondern (durch Anwendung von Luft statt Wasserdampf) gleich Chlor zu gewinnen. Für Magnesiumchlorid sind alle auf Zumischung fremder Körper (Sand, Thon) gegründeten Vorschläge schon darum nutzlos, weil die Magnesia darin nicht wieder gewonnen werden kann. Bei dem nächst aufzuführenden Patente wird sie wenigstens indirect verwerthet; aber Salzsäure wird dabei sicher nicht billig genug gemacht.

Uebrigens hatte schon 1870 H. M. Baker die Zersetzung von Chlormagnesium in Gegenwart von Thonerde und Kieselsäure patentirt.

Gebr. Ramdohr (Deutsch Pat. 11540 und 11746) wollen Chlormagnesiumlauge eindampfen und den Rückstand mit oxydirender Flamme und überhitztem Wasserdampf glühen. Die entweichende Salzsäure wird verdichtet; der aus Chlormagnesium und Magnesia bestehende Rückstand wird mit Thon und Eisenstein zu Ziegeln geformt und geglüht (hier wäre wohl die Darstellung dieses Rückstandes Hauptsache). Ramdohr, Blumenthal u. Co. (Pat. Nr. 19259) dampfen die Chlormagnesiumlösung auf 40 bis 50° B. ein, wobei sie im wesentlichen $MgCl_2$, $6H_2O$ enthält, versetzen sie mit 4 bis 10 Proc. Magnesit und erhitzen das Gemisch unter Ueberleitung von Luft auf Rothgluth, bis die Entwickelung von Salzsäure (und Chlor!) aufhört. Das zurückbleibende Magnesiumoxychlorid wird durch Erhitzen mit Wasser in Magnesia und Chlormagnesium zerlegt. An einem anderen Orte (Zeitschr. d. Ver. deusch. Ing. 1882, S. 464; Fischer's Jahresb. 1882, S. 421) sagt Ramdohr, daß man das Chlormagnesium durch Anwendung einer oxydirenden Flamme und in hochüberhitztem Wasserdampf vollständig zersetzt, und reine Magnesia und Salzsäure von 21° B. gewonnen werden könne. Die Magnesia läßt sich in verschiedener (dort angeführter) Weise verwerthen, hauptsächlich durch Brennen in höchster Weißgluth auf sehr harte und äußerst feuerbeständige Steine.

Vogt (Deutsch. Pat. Nr. 37083) beschreibt einen Apparat zur Zersetzung von Chlormagnesiumlaugen, bestehend aus einem Drehofen, in dem das flüssige Chlormagnesium durch Gasfeuerung zur Trockne gebracht wird. Die Flamme kommt von einem Plattenofen her, in dem das trockene Chlormagnesium, unter Fortbewegung von Platte zu Platte, allmälig in MgO und HCl zersetzt wird.

Fast gleichzeitig mit dem deutschen Patente von Ramdohr, Blumenthal u. Co. (1881) wurde von Weldon ein englisches, damit fast genau übereinstimmendes Patent genommen, wonach man aus concentrirter Chlormagnesiumlauge und Magnesia ein festes Oxychlorid machen, dieses in Stücke zerbrechen und in einer Batterie von acht eisernen Cylindern in systematischem Gegenstrome entweder mit Wasserdampf (für Salzsäure) oder mit Luft (für Chlor) behandeln sollte. Dieses Verfahren scheiterte an der Unmöglichkeit, mit eisernen Apparaten zu arbeiten, ist aber die Veranlassung zur Ausarbeitung des Weldon-Péchiney'schen Chlorbereitungsverfahrens gewesen, das im dritten Bande beschrieben werden soll. Zwar läßt sich nach der Theorie und den Patenten das von Péchiney abgeänderte Weldon-Verfahren auch für die Salzsäurefabrikation verwenden; praktisch hat man dies aber nie auch nur versucht.

J. Wilson (Engl. Pat. 3098, 1885) verdampft Chlormagnesiumlauge bis zu dem Zustande, wo sie beim Erkalten erhärten würde, und läßt sie dann in den Zersetzungsofen laufen, der noch Rückstände einer vorigen Zersetzung enthält, durch die sie aufgesaugt wird. Das Gemenge wird im Luftstrome zur Gewinnung von Chlor, oder im Wasserdampfstrome zur Gewinnung von Salzsäure erhitzt. (Dieses Verfahren ist nicht nennenswerth von dem oben erwähnten Weldon'schen verschieden.)

Nithack (Deutsch. Pat. 30 742) bringt heiße, stark concentrirte Lösungen von Magnesiumchlorid und dergleichen im zerstäubten Zustande mit Feuerluft, heißem Mauerwerk und dergleichen in Berührung. Kosmann (a. a. O. S. 33) kritisirt dieses Verfahren ungünstig.

Eine ganze Reihe von Patenten ist von dem Salzbergwerk Neustaßfurt genommen worden (Nr. 36 673, 46 215, 47 043, 48 552, 51 209, 54 830). Diese Firma wendet Flammöfen in mehreren Etagen übereinander, oder in Verbindung mit Schachtöfen in verschiedenen Combinationen an. In den späteren Patenten geht sie aber von den Flammöfen zu Muffelöfen, von den Schachtöfen zu Retorten über, und kehrt also zur ersten Gruppe (S. 373) zurück. So beschreibt z. B. das Patent Nr. 51 209 Retorten aus feuerfesten Steinen, auf zwei Seiten durch Feuercanäle eingeschlossen. Die Retorten sind 0,15 m breit, 1,5 m lang und 3 m hoch und haben an den schmalen Seiten Arbeitsöffnungen; ihre Erhitzung geschieht von außen durch Feuergase, die zunächst in einen unter dem Ofen liegenden Hauptcanal treten, sich in die lothrechten Feuercanäle vertheilen, durch Seitenzüge wieder nach unten und schließlich nach dem Schornstein geführt werden.

Die Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall (Deutsch. Pat. 43 500) beschreiben eine Vorrichtung zum mechanischen Formen von Magnesiumoxychlorid, das augenscheinlich zur Darstellung von Salzsäure bezw. Chlor nach dem Princip der eben beschriebenen Verfahren dienen soll.

Eschellmann giebt a. a. O. (S. 27) eine Kostenberechnung für die aus Chlormagnesium dargestellte Salzsäure, natürlich nur nach ganz theoretischen Annahmen. Für 1000 kg Salzsäure von 20° B. = 320 kg HCl braucht man 417 kg $MgCl_2$ = 1484 kg „Endlauge" der Chlorkaliumfabriken, die von 20° B. auf 45° B. verdampft werden muß. Eschellmann setzt nun die Kosten wie folgt:

Verdampfung der Lauge		8,00 Mk.
Kohlen für die Zersetzung (4 × Theorie) 239 kg		2,57 „
Ueberhitzen des Wasserdampfes		0,33 „
Condensation		1,00 „
Arbeitslohn, Wasser, Kapitalsverzinsung		3,10 „
Kosten für 1000 kg Salzsäure von 20° B.	=	15,00 Mk.

Hier vermisse ich noch einen Ansatz für Reparaturen, die sicher hier sehr stark sein werden. Ueberhaupt pflegen ja solche Kostenanschläge fast immer unter der Wirklichkeit zu bleiben; aber auch schon 15 Mk. als Selbstkostenpreis für Salzsäure dürfte nicht sehr verlockend erscheinen, wenn nicht der Werth der Magnesia diese Kosten ganz erheblich vermindern kann.

Als Nebenproduct der Thonerdegewinnung will Rosenthal (Deutsch. Pat. Nr. 31 357) Salzsäure durch Eindampfen von schwefelsaurer Thonerde mit Chlormagnesiumlösung gewinnen, wobei die Reaction ist:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3MgCl_2 + 3H_2O = Al_2O_3 + 3MgSO_4 + 6HCl.$$

Um den letzten Rest (4 bis 7 Proc.) der Schwefelsäure, die durch bloßes Erhitzen nicht von der Thonerde zu trennen ist, abzuscheiden, soll man dem Gemisch ein wenig Kalk zugeben, und in geschlossenen Gefäßen auf 300° überhitzten Wasserdampf einleiten. Die Behandlung der Thonerde, um sie eisenfrei zu erhalten, möge man in der Patentbeschreibung nachlesen.

Lyte und Tatters (Engl. Pat. 17 218, 1889) wollen Salzsäure in der Art erzeugen, daß sie wasserfreies Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxychlorid mit Schwefelwasserstoff (erzeugt aus Sodarückständen durch Kohlensäure) und gerade genügend Luft bei 300 bis 430° behandeln, wobei keine SO_2 gebildet werden, sondern HCl und freier Schwefel überdestilliren sollen. (Dieses Verfahren hat wohl nicht die mindeste Aussicht auf Verwirklichung.)

D. Aus Carnallit 2c.

Aus Carnallit und Kainit oder Gemengen beider Salze, mit oder ohne Mischung mit Thon oder Magnesia will Solvay (Deutsch. Pat. 44 865) durch Anwendung eines kräftigen Vacuums bei 100 bis 200°, erforderlichenfalls unter Mitwirkung von mechanischer Pressung, zuerst eine trockene Masse, und dann aus dieser bei Rothgluth im Luftstrome Chlor, oder im Wasserdampfstrome Salzsäure erzeugen.

Kosmann macht in seiner oben angeführten Schrift (S. 30 ff.) darauf aufmerksam, daß von den im Obigen erwähnten Verfahren diejenigen, wobei

Chlorcalcium dem Chlormagnesium zugesetzt werden soll, als ungünstig bezeichnet werden müssen, weil nach thermochemischen Daten die Entchlorung des Chlorcalciums ganz bedeutend mehr Wärme als die des Chlormagnesiums erfordert. Ebenso sind Zusätze von indifferenten Substanzen nicht empfehlenswerth. Ein Schmelzen oder Sintern des Salzes ist sehr unvortheilhaft, kann aber durch mechanische Zerkleinerung theilweise aufgehoben werden. Neben diesem mechanischen Hindernisse einer vollständigen Zersetzung des Chlormagnesiums ist der von Carnelly und Walker (Journ. Chem. Soc. 1888, **53**, 59) beobachtete Umstand zu beachten, daß bei der fortdauernden Erhitzung eine Polymerisation eintreten kann, deren Resultat Körper von sehr hoher specifischer Wärme sind, die der weiteren Zersetzung großen Widerstand leisten. Von den chemischen Zusätzen ist jedenfalls Magnesia selbst der beste. (Weiteres im dritten Bande.)

E. Aus Chlorammonium.

Die Zersetzung des Chlorammoniums von der Ammoniaksodafabrikation, das man durch Auskrystallisiren aus den Mutterlaugen erhalten soll, durch Schwefelsäure, ist von Mond empfohlen worden (Deutsch. Pat. Nr. 28 063; Engl. Pat. Nr. 3820 und 3922, 1883). Man soll das Chlorammonium in eisernen oder bleiernen Pfannen mit dem doppelten Aequivalente Schwefelsäure auf 120° erhitzen und das entstehende Ammoniumbisulfat durch Ammoniakdämpfe in neutrales Sulfat verwandeln. Dieses selbstverständlich überhaupt nur in verhältnißmäßig sehr beschränktem Maßstabe anwendbare Verfahren ist wohl kaum dauernd angewendet worden.

Ein weiteres Patent von Mond (Nr. 40 685), wonach man Chlorammonium verflüchtigen und die in NH_3 und HCl dissociirten Dämpfe über Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer oder Magnesium leiten soll, um das HCl zu binden, ist zwar auch für Gewinnung von Salzsäure entnommen, ist aber augenscheinlich nur zur Darstellung von freiem Chlor bestimmt, und soll daher im dritten Bande besprochen werden. Dies gilt auch von dem deutschen Patente Nr. 47 514 und den englischen Patenten Nr. 65, 3238 und 8308 von 1886, und verschiedenen folgenden.

Gilloteaux (Deutsch. Pat. 49 503) will durch Erhitzen von Salmiak mit den Bisulfaten von Natrium oder Ammonium Salzsäure entwickeln, unter Bildung von neutralen Sulfaten; beim Erhitzen der letzteren werde das Ammoniak entwickelt und das Bisulfat zurückgebildet, das man von Neuem wie oben benutzen kann. Also bei Natriumbisulfat:

1. $2 NaHSO_4 + 2 NH_4Cl = 2 HCl + (NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4$,
2. $(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2 NH_3 + 2 NaHSO_4$.

Die erste Reaction geht durchaus nicht glatt vor sich, weshalb gerade Mond's Patent Nr. 28 063 bei der Umwandlung von Salmiak und Schwefelsäure in HCl und $NaHSO_4$ stehen bleibt; in der That behauptet Mond (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 387), daß zwischen Ammoniumbisulfat und Ammoniumchlorid gar keine Reaction stattfinde; unterhalb einer gewissen Temperatur tritt nichts ein und darüber verflüchtigt sich nur Salmiak.

O. N. Witt (Deutsch. Pat. Nr. 34 395) will Salmiak mit syrupdicker Phosphorsäure in Salzsäure und Ammoniumphosphat umsetzen, welches bei weiterem Erhitzen sein gesammtes Ammoniak abgiebt, so daß glasige Phosphorsäure zurückbleibt, die man in Wasser auflöst und von Neuem wie oben verwendet. Jurisch (Polyt. Journ. 267, 431) hat dieses Verfahren einer eingehenden Laboratoriumsuntersuchung unterzogen und kommt zu dem Schlusse, daß man allerdings aus dem Salmiak auf diesem Wege alle Salzsäure austreiben kann, aber nur durch Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorsäure, die man übrigens immer wieder verwenden kann. Von dem Ammoniak bekommt man nur 63,6 bis 86,1 Proc. (was allein das Verfahren zu einem praktisch unmöglichen machen würde). Jurisch bemerkt mit Recht, daß Witt's Verfahren an sich so lange nicht in die Praxis eingeführt werden kann, als man, wie bisher, kein Material für Oefen und Gefäße kennt, das auf die Dauer der schmelzenden Phosphorsäure Widerstand leistet.

Zehntes Capitel.

Allgemeines und Geschichtliches über künstliche Soda.

Die künstliche Soda hat längst die natürliche, zu der man auch die Pflanzensoda rechnen kann, in den Hintergrund gedrängt. Wir haben freilich gesehen (S. 68), daß große Aussicht vorhanden ist, daß die natürliche Soda in Zukunft einen erheblichen Theil des verlorenen Feldes wieder erobern wird; doch ist dies jedenfalls erst der Zukunft vorbehalten, und selbst dann wird sicher die künstlich fabricirte Soda den größeren Theil der Menschheit versorgen.

Seitdem Duhamel 1736 die Identität der Basis des Kochsalzes mit derjenigen des „mineralischen Alkalis“ nachgewiesen hatte, ist das Problem der Darstellung von künstlicher Soda wesentlich immer dasjenige gewesen, die Soda mit Vortheil aus Chlornatrium herzustellen. Die wenigen Ausnahmen hiervon werden besprochen werden, wenn wir die verschiedenen Verfahren zur Sodafabrikation behandeln werden, also erst im nächsten Bande. In diesem Bande behandeln wir dasjenige Verfahren, welches zuerst einen wirklichen ökonomischen Erfolg gehabt und beinahe ein Jahrhundert lang das fast allein herrschende gewesen ist, nämlich das von Leblanc. Sämmtliche übrigen, auch der große Rival des Leblanc-Verfahrens, das Ammoniak-Verfahren, müssen auf den dritten Band verspart werden.

Geschichtliches über die Fabrikation der künstlichen Soda.

Bis zur französischen Revolution war von den beiden fixen Alkalien die Potasche jedenfalls das wichtigere. Zwar hatten die Araber den Gebrauch der natürlichen als Bodenauswitterung erscheinenden Soda nach Spanien gebracht,

von wo sie ihren Weg nach dem übrigen Europa gemacht hatte; auch kam, und zwar in viel bedeutenderen Mengen, die andere schon S. 68 ff. besprochene Art von, meist als „natürlicher“ bezeichneter, Soda in den Handel, nämlich die „Barilla“ oder natronhaltige Asche von Strandpflanzen; aber diese beide Quellen waren bei Weitem nicht hinreichend zur Deckung des Gebrauches für Seife und Glas, um von allen anderen Verbrauchsarten abzusehen, und lieferten auch ein sehr unreines Product. Die Potasche war also damals das viel billigere, zu den meisten Zwecken verwendete Alkali. Da man sie aber damals (wie ja noch bis zur Mitte dieses Jahrhunderts) ausschließlich aus Holzasche gewann, so war es kein Wunder, daß die vor 100 Jahren mit der Entwickelung der Baumwollindustrie und vieler anderer Industriezweige enorm wachsende Nachfrage von einer Technik, die auf eine so stationäre, ja mit dem Fortschritte der Civilisation sogar stets abnehmende Quelle gegründet war, nicht mehr befriedigt werden konnte. Am wenigsten konnten die Wälder der Industrie-Nationen selbst dafür mehr ausreichen, und der Bezug aus holzreicheren Gegenden, wie Rußland, Illyrien, Canada &c., vertheuerte bei den damaligen schlechten Transportmitteln das Product ganz ungemein.

Es war daher sehr natürlich, daß man sich bestrebte, als Ersatz für die stetig im Preise steigende Potasche die Basis aus dem Kochsalze darzustellen, von dem ja unerschöpfliche Schätze in der Natur vorhanden sind. Einen bedeutenden Antrieb gab diesen Bestrebungen der Preis von 12 000 Livres, welchen die französische Akademie der Wissenschaften 1775 für die Lösung der Frage ausschrieb, welches die beste Methode der Umwandlung des Kochsalzes in Soda sei. Dieser Preis ist bis heutigen Tages noch nicht eingelöst worden (allerdings zum Theil wohl deshalb, weil zur Zeit der endgültigen Lösung der Aufgabe die Akademie bereits aufgehoben war); aber man kann behaupten, daß jene Preisaufgabe doch den wesentlichsten Anstoß zur Schöpfung der Sodafabrikation gegeben hat, obwohl diese „in der Luft lag“ und, wenn auch etwas später, jedenfalls hätte entstehen müssen. Freilich konnte der Preis damals zunächst nicht ertheilt werden, weil keine der vorgeschlagenen und zum Theil selbst praktisch ausgeführten Methoden, wie z. B. die von Malherbe, von Guyton de Morveaux, von de la Méthérie &c. den Ansprüchen an eine lebensfähige Industrie genügte; aber es ging aus diesen, speciell der letzteren, die Methode von Leblanc hervor, welche noch heutzutage den größeren Theil aller Soda liefert. Das Nähere darüber sehe man weiter unten.

Es sei jedoch sofort darauf hingewiesen, was für einen Umschwung in den Preisverhältnissen der Alkalien die Erfindung der künstlichen Soda hervorgebracht hat. Nach Gossage's History of the Soda Manufacture (1863), p. 24, kostete in England die Krystallsoda im Jahre 1814 noch 60 Pfd. St. (= 1200 Mk.) die Tonne. Sie wurde schon um 1806 von Losh zu Walker bei Newcastle fabricirt, anfangs durch Zersetzung von Kochsalz mit Bleiglätte, dann (nach Clapham, Soda Manufacture on the Tyne) durch Umsetzung von russischer Potasche (im Werthe von 40 Pfd. St. die Tonne) mit Kochsalz zu Chlorkalium und Soda, welche durch Krystallisation getrennt wurden; später aber, nachdem Losh auf einer Reise durch Frankreich das Leblanc'sche Verfahren näher kennen

gelernt hatte, führte er dieses ein. Nach Clapham erreichte die Soda (krystallisirte) 1809 sogar den Preis von 71 Pfd. St. Da um diese Zeit Kelp mit 3 Proc. Sodagehalt mit 11 Pfd. St. bezahlt wurde, so war jener Preis noch immer nicht zu hoch; Barilla mit 25 Proc. Sodagehalt kostete 45 Pfd. St. die Tonne.

Im Jahre 1824, wo James Muspratt anfing, nach Leblanc's Verfahren zu arbeiten, war der Verkaufspreis der Krystallsoda nach Gossage 18 Pfd. St., nach Clapham (nach den Büchern der Fabrik zu Walker) dagegen 29 Pfd. St. per Tonne; die Gesammtproduction von Großbritannien um jene Zeit wird von Gossage auf 100 Tonnen, und 1850 bis 1860 auf 5000 Tonnen pro Woche geschätzt (vermuthlich etwas zu hoch). Der Preis der Krystallsoda war 1878 im Durchschnitt seit zehn Jahren etwa $4^1/_2$ Pfd. St. (= 90 Mk.), der calcinirten Soda 8 Pfd. St. (= 160 Mk.) pro Tonne gewesen; seit 1878 sind die Preise noch bedeutend niedriger. Interessante, aber für uns zu weitläufig specialisirte Notizen über die Entstehung der englischen Soda-Industrie finden sich in den angeführten Schriften von Gossage, Clapham (An account of the commencement of the soda manufacture on the Tyne, 1869) und Mactear (Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow District, 1876); allgemeiner gehalten sind Wagner's Regesten der Sodafabrikation, 1866. Seine Erzählung, sowie alle anderen ähnlichen (z. B. in Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl., **5**, 327), fußt großentheils auf dem Berichte einer 1855 von der französischen Akademie niedergesetzten Commission, welche die Ansprüche der Nachkommen Leblanc's auf eine Nationalbelohnung prüfen sollte; siehe Compt. rend. **62**, 553.

Der erste Bewerber um den oben erwähnten Preis der französischen Akademie und vermuthlich der Erste, welcher einen industriellen Versuch zur Bereitung von künstlicher Soda machte (zwar hatte Scheele sein Verfahren, Kochsalz durch Bleiglätte in Soda überzuführen, welches später durch Lord Dundonald und Losh in England ausgeführt und viele Jahre darauf von mehreren Seiten wieder aufgenommen wurde, schon 1775 entdeckt, aber keinen Versuch zur industriellen Verwerthung desselben gemacht), war der Benedictiner-Pater Malherbe (1778). Er ging vom Glaubersalz aus, das er mit metallischem Eisen und Holzkohle in einem Flammofen glühte und nach dem Erkalten durch Auslaugen auf Soda verarbeitete. Maquer und Montigny statteten einen günstigen Bericht über dieses Verfahren ab. Schon im nächsten Jahre (1779) wurde von Alban eine Fabrik zu Javel bei Paris nach dem Malherbe'schen Verfahren eingerichtet, ging aber nach einigen Jahren aus nicht bekannten Gründen wieder ein. Im Wesentlichen damit übereinstimmend war das von Dr. Bryan Higgins 1781 in England patentirte Verfahren, wonach Glaubersalz mit Kohle geschmolzen und dann Blei oder Eisen zugesetzt wurde. Dieses Verfahren wurde später von E. Kopp (1855) noch einmal aufgenommen und erregte damals sogar große Hoffnungen, daß es das Leblanc'sche würde verdrängen können, freilich ohne Grund.

Nächstdem traten Guyton de Morveau und Carny 1782 mit Errichtung einer Fabrik zu Croisic in der Picardie auf, in welcher, nach einem

anderen von Scheele 1775 entdeckten Verfahren, ein befeuchtetes Gemisch von Kochsalz und Kalk der Luft ausgesetzt wurde, auf dem nach einiger Zeit eine Ausblühung von Soda an der Oberfläche erschien. Die Fabrik mußte in Folge von fiscalischen, durch das Salzmonopol hervorgerufenen Gründen nach sehr kurzer Zeit eingestellt werden, hätte übrigens keinesfalls mit jenem Verfahren nennenswerthe Resultate erzielen können.

Bald darauf[1]) wurde ein anderer Vorschlag von de la Métherie gemacht; man sollte Glaubersalz mit Kohle glühen, wodurch schweflige Säure entweichen und kohlensaures Natrium zurückbleiben sollte. Man sollte die Glühung in geschlossenen Retorten vornehmen und entweichende schweflige Säure in Bleikammern eintreten lassen, daraus Schwefelsäure erzeugen und diese wiederum zur Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz benutzen. Das wäre freilich ein sehr schönes und glattes Verfahren, wenn die Reaction eben so einträte wie es sich de la Métherie vorstellte; bekanntlich bildet sich aber beim Glühen von Glaubersalz mit Kohle nur sehr wenig Natriumcarbonat, sondern meist Schwefelnatrium (Hepar). Daß dies theilweise geschehen könne, gab übrigens schon de la Métherie zu und schlug daher vor, diesen Hepar (daneben aber doch auch etwa fertiges Natriumcarbonat!) durch Essigsäure oder eine andere organische Säure zu zersetzen und das gebildete essigsaure Natriumsalz durch Calciniren in Soda zu verwandeln.

So wenig brauchbar auch dieses Verfahren sein konnte, so gab es doch Leblanc, nach seinem ausdrücklichen Berichte (bei der französischen Commission), den Anstoß zu seinem eigenen Verfahren, indem er zu dem von seinem Vorgänger nicht erreichten Ziele durch Zusatz von kohlensaurem Kalk gelangte.

Eine dritte Fabrik, welche noch vor dem Ausbruch der französischen Revolution, also noch vor Leblanc, in Thätigkeit war, ist die von Athénas in Paris; es wurde daselbst Kochsalz durch Eisenvitriol, später durch Rösten mit Schwefelkies oder kieshaltiger Braunkohle in Glaubersalz (vergl. oben S. 111 und 122), und dieses hierauf nach der Methode von Malherbe in Soda übergeführt.

Keine der nach den erwähnten Methoden eingerichteten Fabriken vermochte sich längere Zeit zu halten, obwohl es ihnen weder an Capital, noch an Intelligenz, noch an dem Beirathe der ersten französischen Chemiker fehlte; sie vermochten weder im Preise noch in der Qualität mit der aus Spanien importirten Pflanzensoda zu concurriren, und würden dies, wenigstens in Bezug auf ersteren, vermuthlich selbst heute noch nicht thun können. Es war aber einem anderen Franzosen vorbehalten, die gestellte Aufgabe vollständig zu lösen.

Nicolas Leblanc, ein unsterblicher Name in der Geschichte der chemischen Technologie und der Erfindungen überhaupt, wurde am 6. December 1742 zu Ivoy-le-Pré im heutigen Departement Cher geboren[2]). Er stammte

---

[1]) Nach dem französischen Commissionsbericht wäre es 1789 gewesen; dies stimmt aber absolut nicht mit der Angabe, daß Leblanc schon 1787 aus de la Métherie's veröffentlichtem Verfahren den Anstoß zu dem seinigen hergenommen habe.

[2]) Die früheren, vielfach unrichtigen Angaben über Leblanc sind von seinem Enkel (Anastasi, Nicolas Leblanc et ses travaux, Paris, Hochette, 1884) berichtigt worden. Vergl. auch: Suscription publique internationale pour l'érection

aus einer wenig begüterten Familie und hat augenscheinlich keine bedeutende Jugendbildung genießen können. 1759 kam er nach Paris und begann dort Chirurgie und Medicin zu studiren, bald darauf auch Chemie, und zwar unter Darcet im Collège de France. Lavoisier, Vauquelin, Fourcroy, Hauy waren seine Studiengenossen. Er erhielt das Diplom eines Magisters der Chirurgie und wurde nun 1780 Leibarzt des Herzogs von Orléans, als College seines früheren Mitschülers Berthollet. 1776 verheirathet und unter sehr bescheidenen Umständen den Beruf eines Arztes ausübend, war er doch wissenschaftlich auf anderen Gebieten thätig und erhielt für seine 1786 bis 1792 der Akademie überreichten Arbeiten über Krystallisation die Anerkennung dieser Körperschaft. Auf Veranlassung der von der Akademie gestellten Preisfrage beschäftigte er sich mit dem Problem der Darstellung von künstlicher Soda und war, wie schon erwähnt, durch de la Méthèrie's unpraktischen Vorschlag angeregt, auf den richtigen Weg gekommen. Dies soll 1787 geschehen sein. Im Jahre 1789 schlug er dem Herzog von Orléans vor, das neue Verfahren fabrikmäßig auszubeuten. Ehe der Herzog darauf einging, erbat er von Darcet, dem Professor der Chemie am Collège de France, ein Gutachten darüber; Darcet ließ das Verfahren von einem Assistenten Dizé im Kleinen „wie im Großen" unter seinen Augen erfolgreich probiren und stellte ein darauf lautendes Zeugniß (datirt 24. März 1790) aus.

Am 27. März 1790 deponirte Leblanc bei dem Notar Brichard eine genaue Beschreibung seines Verfahrens, in Form eines versiegelten Schreibens. Dies geschah in Folge eines am 12. Januar 1790 vor dem Notar James Lutherland in London auf 20 Jahre abgeschlossenen Societäts-Vertrages[1]), an dem Leblanc, Dizé und der Herzog von Orléans betheiligt waren. Leblanc verpflichtete sich, sein Sodaverfahren, und Dizé ein von ihm erfundenes Bleiweißverfahren, mit Darcet's Bestätigung derselben, schriftlich und versiegelt bei dem Notar Brichard zu hinterlegen. Der Herzog von Orléans sollte zur Ausführung der Verfahren in die Hände seines Rentenverwalters Henri Shée die Summe von 200 000 Livres deponiren und diese Summe mit 10 Proc. aus dem ersten Gewinne des Unternehmens verzinst bekommen. Der Mehrertrag sollte in der Weise vertheilt werden, daß der Herzog $^9/_{20}$, Leblanc und Dizé zusammen $^9/_{20}$ und Shée $^2/_{20}$ bekämen; doch wurde Leblanc ein Minimaleinkommen von 4000 Livres, Dizé ein solches von 2000 Livres garantirt.

Die damals bei dem Notar Brichard niedergelegte, vom 17. März 1790 datirte, Specification war 1856 noch vorhanden, wurde von der Commission eröffnet und zeigte folgenden Inhalt: Man zersetzt Kochsalz nach Glauber's Verfahren mit Vitriolöl, wozu etwa sein gleiches Gewicht erforderlich ist. Um die

---

d'une statue à la mémoire de Nicolas Leblanc, gedruckt in Coulommiers (ohne Datum); ferner: Scheurer-Kestner, Nicolas Leblanc et la soude artificielle (Revue scientifique, 25. März 1885); Flückiger, Zur Geschichte der Soda, (Archiv d. Pharm. **23**, 865).

[1]) Aus keiner der mir zugänglichen Quellen, auch nicht aus der ausführlichen Biographie von Anastasie, ist ersichtlich, warum jener Vertrag in London abgeschlossen worden ist.

Salzsäure möglichst vollständig zu gewinnen, kann man sie in Ammoniakwasser leiten, oder erst condensiren und dann mit ersterem vermischen. Das Glaubersalz wird stark geglüht, um die letzten Antheile der Säure zu entfernen, und dann gepulvert. Man mischt eine beliebige Menge davon mit der Hälfte ihres Gewichtes Kreide und einem Viertel ihres Gewichtes Kohle, mahlt das Ganze fein und bringt es in Tiegel, welche davon nur zu zwei Dritteln gefüllt werden dürfen. Die Tiegel werden bedeckt, aber nicht hermetisch verschlossen, um den brennenden Gasen einen Ausweg zu lassen, und anfangs gelinde, dann aber bis zum Schmelzen der Masse erhitzt. Diese geräth in breiigen Fluß, wird dabei in kohlensaures Natron verwandelt und aus den Tiegeln genommen. Um sie zu reinigen, pulvert man die Schmelze und kocht sie mit Wasser; aus der Lösung scheidet sich beim Verdampfen die Soda in Krystallen aus und wird in heißer Luft getrocknet. Oder man läßt die erkaltete und gröblich zerkleinerte Schmelze an der Luft zerfallen und wäscht dann wie oben aus. Die Kalkerde und unverbrannte Kohle werden durch Absetzenlassen oder Filtriren entfernt. Das Ammoniakwasser wird durch Verbrennung thierischer Substanzen gewonnen; der Salmiak wird sublimirt. Die Richtigkeit dieser Angaben wird von Darcet bestätigt.

Dizé's ebenfalls vorgefundene Beschreibung bezieht sich nur auf die Darstellung von Bleisulfat aus Bleinitrat und Schwefelsäure; es geht aus den Documenten deutlich hervor, daß er mit der Erfindung des Sodaprocesses gar nichts zu thun hatte, und diese ausschließlich Leblanc gehört; zwar hat Dizé nach Leblanc's Tode im Jahre 1810 und selbst noch 1852 ihm das Verdienst der Erfindung rauben wollen, ist aber schon bei seinen Lebzeiten und namentlich in Folge jenes Commissionsberichtes nach seinem Tode der Entstellung der Wahrheit überführt worden.

Ein neuer Vertrag vom 27. Januar 1791 bestimmt, daß der Herzog von Orléans Herrn Shée die Summe von 200 000 Livres überweisen soll, und daß Capital und Zinsen ihm mit 10 Proc. vom ersten Reingewinn zurückerstattet werden sollen. Darüber hinaus soll der Gewinn so vertheilt werden, daß der Herzog $^{9}/_{20}$, Leblanc und Dizé zusammen $^{9}/_{20}$ und Shée $^{2}/_{20}$ erhalten. Sollte der jährliche Gewinn sich auf mehr als eine Million (also 500 Proc. von dem Gesellschafts-Capital!) steigern, so sollte der über eine Million bleibende Ueberschuß nach einem etwas verschiedenen Verfahren vertheilt werden.

Am 25. September 1791 erhielt Leblanc auf den Bericht von Darcet, Desmarets und de Servières vom Comité d'Agriculture et du Commerce de l'Assemblée nationale ein Patent auf sein Verfahren für 15 Jahre. Die Beschreibung des Processes, welche er darin giebt, verdient wörtlich hier wiedergegeben zu werden, da sie in der That alle wesentlichen Punkte enthält, welche bis beinahe auf die neueste Zeit darüber geltend waren:

„Zwischen eisernen Walzen pulvert und mischt man folgende Substanzen:

100 Pfund wasserfreies Glaubersalz,
100 „ reine Kalkerde, Kreide von Meudon,
50 „ Kohle.

Die Mischung wird in einem Flammofen ausgebreitet, die Arbeitslöcher verschlossen und geheizt; die Substanz gelangt in breiförmigen Fluß, schäumt auf

und verwandelt sich in Soda, welche sich von der Soda des Handels nur durch einen weit höheren Gehalt unterscheidet. Die Masse muß während der Schmelzung häufig gerührt werden, wozu man sich eiserner Krücken, Spatel u. s. w. bedient. Aus der Oberfläche der schmelzenden Massen brechen eine Menge Flämmchen hervor, welche der Flamme einer Kerze ähnlich sind. Sobald diese Erscheinung zu verschwinden anfängt, ist die Operation beendigt. Die Schmelze wird dann mit eisernen Krücken aus dem Ofen gezogen und kann in beliebigen Formen aufgefangen werden, um ihr die Form der im Handel vorkommenden Sodablöcke zu geben.

Die Operation kann auch in geschlossenen Gefäßen, Tiegeln, vorgenommen werden, wird aber dadurch kostspieliger. Auch können die Verhältnisse der Rohstoffe abgeändert, z. B. weniger Kalk und Kohle genommen werden; doch die oben ausgeführten Verhältnisse haben das beste Resultat geliefert. Die angegebenen Quantitäten liefern mehr als 150 Pfd. Soda.

Die Flammöfen müssen dauerhaft gearbeitet sein, von feuerfesten Steinen und mit eisernen Ankern versehen. Die Länge des Herdes beträgt 6 Fuß vom Feuerraum bis zum Schornstein, die Breite 4 Fuß 2 Zoll; das Gewölbe ist sehr flach und hat 19 Zoll größte Breite. Im Uebrigen sind diese Oefen allgemein bekannt."

Wie man sieht, waren hier alle Bedingungen wenigstens zur Darstellung der Rohsoda so klar hingestellt, daß bei auch nur mäßigem Geschick in der Einrichtung der Fabrik ein pecuniärer Erfolg nicht ausbleiben konnte, in Anbetracht des verhältnißmäßig enormen Preises, welchen man damals für die Soda in Form von Barilla oder Varec zahlte (s. S. 381). Es scheint auch, als ob die nach obigem Vertrag von Leblanc und Dizé zu St. Denis unter dem Namen „La Franciade" angelegte Fabrik sehr gut prosperirt hätte; täglich wurden 250 bis 300 kg Soda, nebst Bleiweiß und Ammoniaksalz dargestellt; in Folge des Krieges mit Spanien war der Preis der Pflanzensoda auf 110 Frcs. gestiegen und blieb ein großer Nutzen bei der Fabrikation aus Kochsalz. Aber nach kurzer Zeit sollte Alles verloren gehen. Der „Bürger Egalité" wurde im April 1793 vom Wohlfahrtsausschusse verhaftet und am 6. November desselben Jahres hingerichtet. Seine Güter, und damit die Fabrik La Franciade, wurden confiscirt, ihr Inventar öffentlich verkauft und zerstreut. Am 8. Pluviose des Jahres II (Februar 1794) wurde die Fabrik, deren Betrieb schon vorher zwangsweise eingestellt war, von einer Commission der Municipalität inventarisirt; vier Tage später erschien im Moniteur ein Decret, welches das immer noch einen großen Werth repräsentirende Patent Leblanc's vernichtete. Der Wohlfahrtsausschuß hatte auf die Anregung von Carny, der an der Soda-Fabrik zu Croisic (s. o.) betheiligt war, beschlossen, daß alle Diejenigen, welche Sodafabriken betrieben, gehalten sein sollten, alle ihnen bekannten Mittel und Wege der Sodaerzeugung binnen 20 Tagen bei einer besonderen Commission zum Besten des Staates und mit Hintansetzung aller besonderen Vortheile und Privatspeculationen niederzulegen, um die Fesseln der Handelsabhängigkeit von fremden Nationen abzustreifen, und dem Vaterlande Vortheile für seine Vertheidigungsmittel zu gewähren. Die Commission bestand aus Lelièvre, Pelletier, Giroud und Darcet. Leblanc und Dizé gaben ihr Verfahren sofort preis, wozu sie selbstverständlich bei Gefahr ihres Lebens

gezwungen waren, obwohl sie sich nicht verhehlen konnten, daß dies ihren Ruin bedeutete. Dasselbe thaten Carny (der sich wahrscheinlich schon längst überzeugt hatte, daß an seinem Verfahren nicht viel zu erholen sei), Alban (Nachfolger von Malherbe), Athénas und der Eigenthümer des Verfahrens von de la Métherie, Ribeaucourt. Schließlich wurde auch als sechstes das inzwischen bekannt gewordene Verfahren von Scheele mit Bleioxyd (s. o.) mit zugezogen. Der amtliche Bericht der Commission erklärte die Methode von Malherbe und Athénas für die ökonomisch vortheilhafteste, namentlich wenn man Pyrite oder pyrithaltige Braunkohle zur Ueberführung des Kochsalzes in Glaubersalz verwende, verkannte aber im Uebrigen nicht die Vorzüge des Leblanc'schen Verfahrens vor den meisten anderen Methoden. Wenn auch die Commission in ihrem Urtheil nicht ganz das Richtige traf, so sollte man ihr doch daraus keinen Vorwurf machen. Leblanc's Methode hatte damals noch keine Zeit gehabt, ihre praktische Ueberlegenheit über die anderen Verfahren entsprechend zu bewähren, und sind doch sehr tüchtige Männer (E. Kopp und Longmaid) 60 Jahre später wiederum auf die damals für die besten gehaltenen Methoden zurückgekommen, wenn auch freilich ohne nachhaltigen Erfolg.

Der Wohlfahrtsausschuß veröffentlichte, gemäß Beschluß vom 8. Pluviose des Jahres II, das Patent von Leblanc, nebst ausführlicher Beschreibung aller Einzelheiten des Verfahrens, der Oefen und Apparate, mit Plänen der Fabrik La Franciade. Nach der (in diesem Falle wohl doch übertriebenen) Angabe von Anastasi hätte man dort seit drei Jahren schon 700 „Milliers" Soda im Jahre gemacht, was angeblich zu dem niedrigsten Preise von 40 Frcs. für den Centner = 420 000 Frcs. betrug, von denen 112 000 Frcs. reiner Nutzen war, ohne das Bleiweiß und Ammoniaksalz zu rechnen. Unbegreiflicherweise wurde dennoch die Fabrik, wie oben erwähnt, nach der Hinrichtung des Herzogs geschlossen und ihr Inventar, das bei der Versteigerung immer noch 120 818 Frcs. 42 Cts. einbrachte, zum Besten der Nation confiscirt, ohne irgend welche Entschädigung für Leblanc, wie wir noch genauer sehen werden.

Wir finden ihn seit 1792 und bis 1797 als Administrator des Seine-Departements, in welchem nicht bezahlten Ehrenamte er eine Menge von Arbeiten für den Staat verrichtete. 1794 war er einmal Verwalter der Pulver- und Salpeterfabrik im Arsenal, und empfing eine (wieder unbezahlte) Mission zur Reorganisation der Industrie in den Departements Tarn und Aveyron. Er war einer der Gründer der an die Stelle der alten Akademie der Medicin tretenden Société de santé und anderer gelehrten Gesellschaften, denen er eine Menge von chemisch-technischen Mittheilungen machte, u. A. über Nickel, rothes Quecksilberoxyd, Ammoniaksalze, Salpeter, Stickstoffdünger u. s. w. Sein letztes öffentliches Amt war das eines Abgeordneten zum Rath der Alten für das Departement Paris im Jahre 1798; seine Tochter erkrankte und starb vor Schreck über diese gefährliche Wahl. Aber alles dies brachte ihm nichts ein; er war in der That durch die Confiscation der Fabrik zu St. Denis um alle Mittel gebracht worden und befand sich in bitterer Armuth, während er zusehen mußte, wie an anderen Orten, ja zu St. Denis selbst, Fabriken entstanden, die sein als öffentliches Eigenthum erklärtes Verfahren ausnützten.

Allerdings reclamirte Leblanc unaufhörlich wegen des ihm bei der Confiscation zugesagten Schadenersatzes, aber sieben Jahre lang ohne Erfolg. Endlich, am 17. Floréal VIII (1801), wurde die Fabrik in ihrem ruinirten Zustande der Gesellschaft Leblanc und Dizé zurückgegeben, mit dem Versprechen späterer Entschädigung. Nach abermals vier Jahren, am 5. November 1805, wurde der Anspruch der Gesellschafter auf Entschädigung durch Schiedsspruch von Vauquelin und Deyeux festgestellt, und auf Leblanc wäre davon die an sich nach den Verhältnissen elende Summe von 52473 Frcs. gekommen; aber diese Summe ist weder Leblanc noch seinen Nachkommen je ausgezahlt worden. Die Entscheidung fiel dahin aus, daß Leblanc's und Dizé's Ansprüche durch die „unentgeltliche“ Ueberlassung der, in ihrem damaligen Zustande ganz werthlosen, Fabrik La Franciade für ausgeglichen angesehen werden müßten.

Für Leblanc, der die ihm gebührende Summe auf eine Million berechnet hatte, war dies ein bitterer Hohn. Er hatte nach Ueberlassung der Fabrik seine sämmtlichen Mittel und Alles, was er zu schweren Zinsen dazu borgen konnte, auf die nöthigsten Ausbesserungen verwendet, aber konnte gar nichts für den Betrieb übrig behalten. Den Preis der Akademie von 12000 Frcs. von 1789 hatte er nie erhalten. Im Jahre 1799 war ihm von dem Minister Neufchateau die Summe von 3000 Frcs. als „Nationalbelohnung“ für seine Erfindung, deren Wichtigkeit allgemein anerkannt wurde, bewilligt worden; aber auch von dieser elenden Summe wurden ihm nur 600 Frcs. ausbezahlt. Ein Darlehen von 2000 Frcs., das ihm im Jahre 1803 die Société d'encouragement bewilligt hatte und ein vom Minister Chaptal erhaltenes Almosen von 300 Frcs. ist alles, was die französische Nation weiter für Leblanc gethan hat, trotzdem er unaufhörliche Reclamationen und Bitten an die zuständigen Stellen richtete. Die für ihn factisch vernichtende Entscheidung vom 5. November 1805 raubte ihm jede Hoffnung, aus der Armuth, in der er sich mit seiner Familie befand, herauszukommen. Gebrochen an Leib und Seele, kehrte er zu seiner kranken Frau und darbenden Familie, in seine, in der ruinirten Fabrik befindliche Wohnung, zurück. Am 16. Januar 1806 machte er daselbst der ihn von allen Seiten bedrängenden Verzweiflung durch einen Pistolenschuß ein Ende. So endete diese erschütternde Tragödie, und Niemand weiß, wo das Grab eines der größten Erfinder Frankreichs sich befindet. Seine Familie mußte sich durch den mühsamen Ertrag ihrer Handarbeit ernähren, und erst nach 50 Jahren sind seine Nachkommen durch Napoleon III. einigermaßen entschädigt worden. Im Jahre 1886 endlich wurde dem großen Manne eine Bildsäule im Conservatoire des Arts et Métiers in Paris errichtet.

Die Angabe von Muspratt (Chemistry 2, 919), daß Leblanc von der englischen Regierung eine ansehnliche Belohnung empfangen habe, findet sich sonst nirgends bestätigt und klingt völlig unglaublich, zumal, wenn man auf der einen Seite den erbitterten, damals zwischen England und Frankreich herrschenden Krieg, und auf der anderen Seite den Umstand bedenkt, daß Leblanc's Verfahren erst viel später in England eingeführt worden ist.

Muspratt will ferner dem schon erwähnten Dr. Bryan Higgins das Verdienst zuweisen, der Erfinder des Processes gewesen zu sein, weil sein Patent

schon vom 31. Juli 1781 datirt; aber hiervon kann nicht die Rede sein. Higgins' Patent, welches auch mir vorliegt, bezieht sich zunächst auf die Darstellung von Glaubersalz. Dieses soll dann mit kohligen Substanzen in gewissen Verhältnissen gemischt und in einem Flammofen geschmolzen werden, bis eine Schwefelleber entsteht. Alsdann soll man eine gewisse Menge metallisches Blei hineinwerfen, und wenn dieses geschmolzen ist, das Ganze gut zusammenrühren, bis der Schwefel sich mit dem Blei verbindet und das so entschwefelte „mineralische Alkali“ (jedenfalls eine kaustische Soda mit etwas kohlensaurem und viel Schwefelnatrium) als eine deutlich verschiedene Schicht darüber schwimmt; dieses sollte dann durch Abstechen gewonnen werden. Statt des Bleies sollte man auch andere Metalle, wie Eisen oder Zinn, anwenden können. Oder eine Lösung von Schwefelleber soll mit so viel Weinstein, als sie auflösen kann, dann mit gepulverter Kreide versetzt, die geklärte Flüssigkeit abfiltrirt, zur Trockniß eingedampft und calcinirt werden. Muspratt giebt zu, daß dies Verfahren in commercieller Beziehung werthlos gewesen sei; aber weil Higgins sagte, man dürfe auch Eisen oder andere Metalloxyde (Higgins sagt: „Metalle“) statt des Bleies anwenden, so habe er ganz klar den Gang des Processes für Leblanc vorgezeichnet, welcher einfach statt Eisenoxyd Calciumoxyd genommen habe; es sei also Higgins der wirkliche Erfinder des Processes! Hier ist übersehen: 1. daß Higgins' Proceß nicht von Eisenoxyd, sondern von metallischem Eisen spricht; 2. daß er jedenfalls nur mit Blei gearbeitet und das Eisen, Zinn &c. nur in das Patent gesetzt hat, um sicher zu gehen; 3. daß schon 1778 Malherbe das Eisen in derselben Weise angewendet hatte; 4. daß Leblanc nicht Calciumoxyd, sondern Calciumcarbonat nimmt; 5. daß Leblanc nicht eine Schwefelleber macht und dann etwa Kalk hineinwirft, wie er es hätte thun müssen, wenn er wirklich auf Higgins' Schultern gestanden hätte; 6. endlich, daß ein himmelweiter Unterschied zwischen den Patenten in jeder Beziehung besteht. Wenn schon Dizé den Erfinderruhm Leblanc's nicht hat stehlen können, so wird ihm Bryan Higgins noch weniger Gefahr bringen!

Uebrigens nahm A. Fordyce einen Tag später als Higgins ein englisches Patent für das gleiche Verfahren, in welchem neben Eisen auch Eisenkalk erwähnt wird.

Mit Leblanc's Tode ging sein, ja schon vorher von Anderen ausgenutztes, Verfahren nicht zu Grunde. Noch in seinem Todesjahre entstand eine Sodafabrik von Payen in Paris, eine andere von Carny zu Dieuze, und in demselben Jahre wurden von der Spiegelmanufactur zu St. Gobain schon Spiegel mit Leblanc-Soda fabricirt, ausgestellt. Die Sodafabrikation hat sich dann in verschiedenen Departements mächtig entwickelt; so im Norden, bei Rouen, zu Chauny bei St. Gobain, im Süden zu Alais und Marseille, im Osten zu Thann bei Mülhausen (jetzt deutsches Gebiet). In England ist, wie vorweg bemerkt sei, das Leblanc'sche Verfahren zuerst durch W. S. Losh eingeführt worden, der es in Paris selbst kennen lernte. Trotzdem es sich so gut bewährt hatte, legte Losh, nach England zurückgekehrt, aber merkwürdigerweise zunächst nicht nach diesem, sondern nach dem Scheele'schen Verfahren eine Fabrik an, und zwar zu Walker am Tyne, wo eine schwache Salzquelle die Veranlassung hierzu gab; und auch später noch wurden dort alle möglichen Verfahren, als die richtigen, probirt. So zersetzte man

z. B. russische Potasche mit Salzsoole nach Dundonald's Patent. Um dieselbe Zeit (1803 bis 1818) machte man zu St. Rollox bei Glasgow Soda aus den Chlorentwickelungs-Rückständen, welche damals eine Mischung der Sulfate und Chloride von Natrium und Mangan waren, durch Calciniren mit Kohlenstaub und Auslaugen mit Zusatz von Aetzkalk. Es scheint, daß Losh erst 1814, also zwanzig Jahre nach Leblanc, dessen Verfahren zum ersten Male in England in Anwendung brachte, und zwar in ganz kleinem Maßstabe, indem man in seiner Fabrik 25 kg Sulfat mit gelöschtem Kalk und Kohle zu Broden schmolz; dies wurde 1820 auf Beschickungen von 50 kg Sulfat ausgedehnt. Schon 1816 correspondirte auch die Firma Tennant in Glasgow mit Chaptal und Darcet über das Leblanc'sche Verfahren und führte es 1818 definitiv ein (Mactear S. 25); zu Ende dieses Jahres verkaufte man dort schon Soda, und zwar zu 42 Pfd. St. die Tonne Krystallsoda! Es wurden damals 100 Tonnen, 1829: 1400 Tonnen, 1876: 14000 Tonnen in jener Fabrik gemacht. Auch Kaliumcarbonat wurde daselbst schon 1820 nach Leblanc's Verfahren gewonnen, und zwar kostete dieses 1820 nur 15 Pfd. St. die Tonne, was den enormen Umschwung in den Preisverhältnissen der Kali- und Natronsalze seit jener Zeit klar legt. Erst 1833 wurde in Glasgow calcinirte Soda gemacht, und zu 22 Pfd. St. die Tonne (gegen 12 Pfd. St. für Krystallsoda) verkauft; 1865 wurden davon 12500 Tonnen daselbst gemacht.

Die Einführung des Leblanc-Verfahrens in England im Großen datirt erst von der Aufhebung der enormen Salzsteuer (bis 30 Pfd. St. die Tonne), und wurde im Jahre 1823 durch James Muspratt ins Werk gesetzt. Anfangs wollten die Seifensieder die neue Soda nicht kaufen, weil sie so verschieden von der ihnen vertrauten Barilla oder dem Kelp, nämlich so sehr viel reiner und stärker war, und Muspratt mußte größere Mengen davon an sie verschenken, um sie von der Vorzüglichkeit des neuen Productes zu überzeugen. Freilich wirkte dies bald, und um dem reißenden Absatze zu genügen, mußte die rohe Soda aus den Schmelzöfen, kaum soweit erkaltet, daß sie sich handhaben ließ, an die Käufer abgegeben werden. J. Muspratt's Sohn, Ed. K. Muspratt, erzählt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 409), daß Anfangs überhaupt nur Rohsoda gemacht wurde, die 24 Proc. Na_2O (äquivalent mit 40 Proc. Na_2CO_3) titrirte, also schon ein recht gutes Product war, und von den Liverpooler Seifensiedern sehr gern genommen wurde. Da man aber fand, daß diese Waare beim Lagern an der Luft an Stärke abnahm (natürlich durch Oxydation des Schwefelcalciums zu Calciumsulfat und Zersetzung des letzteren mit der Soda), so schritt man dazu, die Rohsoda mit Wasser auszulaugen und die Lösung durch Eindampfen und Calciniren in weiße Soda umzuwandeln (wie es die Franzosen schon längst gethan hatten).

Sechs Jahre lang blieb Muspratt's Fabrik vereinzelt, abgesehen von einigen damals sehr kleinen Fabriken am Tyne 2c. Der Aufschwung, welchen die englische Sodafabrikation seitdem genommen hat, ist allbekannt; es sei hier nur erwähnt, daß sie sich fast ganz auf zwei Districte concentrirt, nämlich auf das südliche Lancashire und die Ufer des Tyne-Flusses; außerdem finden sich in Schottland einige Fabriken, darunter die früher größte aller Sodafabriken von Tennant zu St. Rollox bei Glasgow, einige andere in Staffordshire und den

benachbarten Grafschaften, und in Irland eine Anzahl von Fabriken, welche nur bis zum Sulfat gehen. Die wichtigsten technischen Fortschritte sind in dem Districte von Lancashire gemacht worden; sie knüpfen sich vor allem, außer an den Namen Muspratt, an die von Gossage, Shanks, Gamble u. a. m. Die große Umwälzung des Ersatzes von Handöfen durch rotirende Sodaöfen knüpft an die von Elliott und Russel in St. Helens 1853 gemachte Erfindung der Letzteren an; sie wurden allerdings erst zehn Jahre später am Tyne von Stevenson und Williamson in praktische Form gebracht, um dann wieder nach Lancashire zurückzukehren. Diesem letzteren Districte fast ausschließlich verdankt man die Darstellung der kaustischen Soda (etwa seit 1853), die seitdem der Hauptartikel dieses Districtes und heute die einzig lebensfähige Form der Leblanc-Soda geworden ist.

In Deutschland wurde die erste Soda nach Leblanc in der Fabrik von Hermann u. Sohn zu Schönebeck dargestellt, welche jedoch noch 1843 nicht viel über 200 Tonnen jährlich producirte. Eine zweite Fabrik entstand in Ringkuhl bei Cassel unter der Firma Pfeiffer, Schwarzenberg u. Comp. Seitdem sind in den meisten kohlenführenden und einigen anderen Gegenden Deutschlands Sodafabriken entstanden, welche heute nicht nur den ganzen Bedarf des Landes an Soda decken, sondern Deutschland sogar schon zu einem nicht unbedeutenden Ausfuhrlande für diesen Artikel gemacht haben.

In Oesterreich wurde die erste Sodafabrik erst 1851 zu Hruschau in Mähren von Miller u. Hochstetter begründet, darauf eine andere zu Petrowitz in Schlesien; beide bestehen noch heute. Die Fabrik zu Außig wurde 1856 von Gustav Clemm angelegt und ist unter der späteren Leitung von Max Schaffner eine der größten und besten ihrer Art geworden.

Das Leblanc'sche Verfahren wird im Princip noch heute überall in derselben Weise befolgt, wie es der Erfinder angegeben hat, und die enormen Aenderungen, welche die Fabrikationsweise im Laufe der Zeit erfahren hat, beziehen sich wesentlich nur auf die zur Ausführung des Verfahrens dienenden Apparate. Um von den Veränderungen in der Schwefelsäurefabrikation abzusehen, welche sich ja so gut wie ganz in Verbindung mit der Sodafabrikation weiter entwickelt hat, sind die hauptsächlichsten Merksteine in der Fabrikation des Sulfats und der Soda selbst: die Vergrößerung der Sodaöfen durch Darcet; die Einführung der Koksthürme zur Condensation der Salzsäure durch Gossage; diejenige der eisernen Zersetzungsschalen für Sulfat durch Gamble und Lee; diejenige der rationellen Auslaugung (früher Shanks zugeschrieben); diejenige der kaustischen Soda, wesentlich durch Gossage; diejenige der rotirenden Sodaöfen durch Stevenson und Williamson, sowie maschineller Vorrichtungen in der ganzen Fabrikation; diejenige der Schwefelregeneration durch Schaffner und Mond und später durch Chance.

Während des größten Theiles des Jahrhunderts, durch welches das Leblanc-Verfahren schon bestanden hat, ist es das fast allein herrschende für die Sodafabrikation gewesen, trotz der unleugbaren großen Schattenseiten, die ihm anhängen. Zu diesen gehört in erster Linie, daß die Umwandlung des Chlornatriums in Soda durch einen Zwischenkörper, den Schwefel, vermittelt wird, der früher gar

nicht und auch später bis auf die neueste Zeit nur sehr unvollkommen wieder gewonnen wurde, und der in den Rückständen der Fabrikation Uebelstände verursachte, die mit der größeren Ausdehnung der Industrie immer unerträglicher wurden. Abgesehen hiervon, erhöhten sich durch den Verbrauch an Schwefel die Kosten des Verfahrens sehr bedeutend, wozu dann noch kommt, daß in Folge des großen Umweges der Reaction der Verbrauch der Kohlen ein sehr bedeutender ist, nämlich für kohlensaures Natron etwa das dreifache, für Aetznatron das vierfache vom Gewichte des erzeugten Productes. Auch die Anlagekosten der Fabriken erhöhten sich durch die unerläßlichen Einrichtungen für die Neben- und Zwischenproducte ganz bedeutend. Zu übersehen ist auch nicht, daß die Fabrikationsverluste bei diesem Verfahren sehr große sind, was mit dem Wesen der Operationen zusammenhängt und auch bei größter Sorgfalt nicht zu vermeiden ist.

Es ist also nur zu leicht erklärlich, daß man sich nicht bei dem Leblanc-Verfahren beruhigen wollte, und daß unzählige Erfinder sich daran machten, die Aufgabe der Sodafabrikation auf anderen Wegen zu lösen. Aber während drei Vierteln eines Jahrhunderts blieb das Leblanc-Verfahren mit Leichtigkeit Sieger über alle seine Nebenbuhler. Erst in dem Ammoniak-Verfahren erwachte ihm ein gefährlicher Mitbewerber, das sich allerdings als eigentliches Soda-Fabrikationsverfahren dem Leblanc-Verfahren weit überlegen gezeigt hat. Aber es konnte das letztere doch keineswegs verdrängen, da ein bei diesem anfangs geradezu lästiges Nebenproduct, die Salzsäure, inzwischen zu dem gewinnbringendsten Theile dieser Industrie geworden war und die Erzeugung von Salzsäure oder Chlor bei dem Ammoniak-Verfahren trotz aller darauf verwendeten Anstrengungen nicht zu ökonomischen Erfolgen führte.

So bestehen also heutigen Tages beide Verfahren in etwa gleichem Umfange (im Ganzen genommen, aber sehr ungleich in verschiedenen Ländern) neben einander fort; kein anderes der in ununterbrochener Reihenfolge auftauchenden anderweitigen Sodaverfahren hat ihnen Eintrag zu thun vermocht. In neuester Zeit hat die große Vervollkommnung der Schwefelregeneration durch Claus und Chance das Leblanc-Verfahren wieder auf eine höhere Stufe gehoben, die ihm die Concurrenz mit seinen Mitbewerbern erleichtert, so lange, wie das bisher der Fall war, die Salzsäure und das Chlor das factische Monopol des Leblanc-Verfahrens bleiben. Das muß sich freilich ändern, sobald andere, in dieser Beziehung günstiger arbeitende Verfahren ihre Lebensfähigkeit erwiesen haben werden, wie es schon jetzt von der Elektrolyse mit Macht erstrebt wird. Selbst dann noch ist es nicht wahrscheinlich, daß das Leblanc-Verfahren eines plötzlichen Todes sterben werde, Angesichts der enormen Capitalien, die darin angelegt sind und die dann fast ganz verloren gehen würden. Schon darum ist eine ausführliche Darstellung dieses Verfahrens noch immer am Platze, namentlich aber auch darum, weil alle anderen Fabrikationsmethoden jenem so lange ausgebildeten Verfahren sehr wesentliche Theile ihrer Operationen entlehnen müssen, die zur Zeit noch am besten bei dem Leblanc-Verfahren beschrieben werden. In England bestanden im Jahre 1893 noch 58 Leblanc-Sodafabriken, von denen allein fünf in diesem Jahre noch neu errichtet worden waren.

Theorie des Soda-Verfahrens von Leblanc.

Das Leblanc-Verfahren besteht darin, daß man Natriumsulfat mit einer genügenden Menge von Calciumcarbonat und Kohle erhitzt, bis die Masse zum dickflüssigen Schmelzen gekommen ist; erst dann tritt die eigentliche Reaction ein und ist in kurzer Zeit beendigt. Das Resultat ist eine bald nach dem Ausziehen aus dem Ofen erstarrende, poröse Masse, die Rohsoda, die man mit Wasser auslaugt. In Lösung findet man dann ganz vorwiegend Natriumcarbonat, mit mehr oder weniger Natriumhydrat und kleineren Mengen von vielen anderen Natronsalzen; im Rückstande bleibt sämmtlicher Kalk, verbunden mit dem größten Theile des in Form von Natriumsulfat in den Proceß eingegangenen Schwefels, und zwar augenscheinlich wesentlich in Form eines Sulfids; daß das etwa sich vorfindende Calciumsulfat erst nachträglich entstanden ist, kann nicht bezweifelt werden.

Die Zusammensetzung der im Sodaofen erhaltenen Schmelze ist keineswegs sicher festgestellt, einmal, weil die Analysen ziemlich stark von einander abweichen, und noch mehr, weil jedenfalls bei der unvermeidlichen Berührung mit Wasser Zersetzungen oder Umlagerungen der Atomgruppen stattfinden; daher ist es nicht zu verwundern, daß auch die Ansichten über den Vorgang im Schmelzofen selbst früher weit aus einander gingen Am meisten Schwierigkeit verursachte die Frage, in welcher Art eine unlösliche Verbindung zwischen Schwefel und Calcium zu Stande komme, von welcher man die löslichen Bestandtheile später durch Auslaugen trennen kann. Man muß bedenken, daß diese und andere Fragen schon darum schwer zu beantworten sind, weil die Vorgänge in dem weißglühenden Ofen selbst uns nur durch secundäre Anzeichen, wie Flammenfärbung, Schmelzungserscheinungen, neuerdings auch durch Analyse der Rauchgase einigen Anhalt zu ihrer Beurtheilung verstatten, und daß wir wesentlich auf die Analyse der erkalteten Schmelze angewiesen sind, in der schon während des Erkaltens, namentlich aber bei der darauf folgenden Behandlung mit Wasser, Veränderungen vor sich gehen können und müssen.

Neben der Analyse des Schmelzproductes darf man freilich auch nicht die Mischungsverhältnisse vernachlässigen, welche sich für das Gelingen der Arbeit als die günstigsten erwiesen haben, und über welche im nächsten Capitel berichtet werden wird. Man sollte aus diesen ebenfalls gültige Schlüsse ziehen können, denn wenn man alle verschiedenen Angaben, soweit sie überhaupt zuverlässig sind, kritisch beleuchtet, namentlich wenn man sie auf die reinen, in den angewendeten Materialien enthaltenen Substanzen berechnet, so findet man doch trotz der großen Verschiedenheit der Vorschriften eine sehr gute Uebereinstimmung, soweit sie sich auf das ältere, früher allgemein übliche Verfahren beziehen. Wir können annehmen, daß bei Handöfen in der Regel auf 100 Thle. reines Natriumsulfat nicht erheblich mehr oder weniger als 100 Thle. reines Calciumcarbonat und 45 Thle. Kohlenstoff kommen; wenn wir die Aequivalente dieser Substanzen berücksichtigen, so würde sich dieses Verhältniß auf 1 Aeq. Natriumsulfat : 1,42 Calciumcarbonat : 5,32 Aeq. Kohlenstoff stellen, und es würde danach scheinen, als ob zu der im Sodaofen vor sich gehenden Reaction auf 2 Aeq. Na_2SO_4 3 Aeq. $CaCO_3$ und

höchstens 10 Aeq. C verbraucht würden. In der That sind auf diese Annahme die meisten früheren Erklärungsversuche des Vorganges gegründet worden; aber daß dieser Schluß, für so berechtigt man ihn auch nach den damals bekannten Thatsachen halten durfte, dennoch ein unzulässiger ist, hat, abgesehen von früheren Versuchen, namentlich denen von Gossage und Kolb, die in dem Cylindersodaofen durch Mactear eingeführte Arbeitsweise, wobei nur ein Aequivalent $CaCO_3$ auf 1 Aeq. Na_2SO_4 angewendet wird, mit Sicherheit erwiesen, da durchaus kein Anhaltspunkt dafür vorliegt, in dem Cylinderofen einen chemischen anderen Vorgang anzunehmen, als in den mit Handarbeit betriebenen Oefen.

Die erste Erklärung des Vorganges bei der Sodabildung nach dem Leblanc'schen Verfahren wurde von Dumas 1830 gegeben (Traité de Chimie 2, 474) und ist lange Zeit fast ohne Widerspruch angenommen worden, wenigstens was ihre Hauptgrundlagen betrifft. Dumas ging von der Voraussetzung aus, daß das Schwefelcalcium in Wasser löslich sei, da ja weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium in einer Chlorcalciumlösung einen Niederschlag hervorrufen, und daß daher, wenn Schwefelcalcium in der Sodaschmelze vorhanden sei, dieses beim Zusammentreffen mit Wasser sich mit dem Natriumcarbonat in Schwefelnatrium und Calciumcarbonat umsetzen müsse. Man dürfe also nicht die am einfachsten erscheinenden Gleichungen annehmen[1]):

1. $Na_2SO_4 + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaSO_4$,
2. $CaSO_4 + C_4 = CaS + 4\,CO$;

denn dann müßte beim Auslaugen Folgendes eintreten:

3. $Na_2CO_3 + CaS = Na_2S + CaCO_3$.

Gerade aus diesem Grunde, meint Dumas, müsse man bei dem Leblanc'schen Verfahren nicht 1, sondern $1^1/_2$ Aeq. $CaCO_3$ anwenden, damit nämlich nicht Schwefelcalcium, CaS, sondern das (schon von Thénard angenommene) Calciumoxysulfuret, $2\,CaS, CaO$, entstehen könne, welches durch seine Unlöslichkeit in Wasser den Schwefel zurückhalte und es verhindere, daß sich in der Sodarohlauge unter normalen Umständen sehr große Mengen von Schwefelnatrium zeigen. Der Proceß im Sodaofen werde daher factisch durch folgende Gleichung dargestellt:

4. $2\,Na_2SO_4 + 3\,CaCO_3 + 9\,C = 2\,Na_2CO_3 + CaO, 2\,CaS + 10\,CO$.

Dieser Gleichung entsprechen folgende Verhältnißzahlen:

Natriumsulfat	100
Calciumcarbonat.	105,6
Kohlenstoff	38

welche in der That, wenn man die Verunreinigungen des Sulfats, der Kreide und der Kohle, sowie den unvermeidlichen Verlust an letzterer durch Verbrennen

[1]) Um Verwirrungen vorzubeugen, sind, wie überall in diesem Werke, die Gleichungen der älteren Chemiker sämmtlich in die neueren Atomgewichte und Formeln übersetzt worden.

bedenkt, den damals und noch viel später überall gebrauchten Mischungsverhältnissen mit ungemein großer Annäherung entspricht.

Derselbe Gegenstand wurde 1847 von Unger behandelt (Ann. Chem. Pharm. **61**, 129; **63**, 240; **67**, 28; Liebig's Jahresb. 1847/48, S. 1044; später noch **81**, 289). In seiner früheren Publication nimmt er fast ganz denselben Standpunkt wie Dumas ein; auch er schreibt den Umstand, daß bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser das Schwefelnatrium nicht regenerirt wird, der Bildung eines Calciumoxysulfurets zu, welchem er jedoch die von Dumas abweichende Formel $CaO, 3 CaS$ giebt, namentlich weil eine ganz analoge Bariumverbindung von H. Rose dargestellt worden war; auch begnügt er sich nicht mit einer so einfachen Gleichung wie Dumas, sondern hält dafür, daß während der Schmelzung eine ganze Reihe von Reactionen hinter einander stattfinden. Zuerst werde nämlich durch die Kohle das Natriumsulfat in Sulfid, das Calciumcarbonat in Aetzkalk verwandelt. Bei der Reduction des Sulfats zu Sulfid werde so gut wie ausschließlich Kohlensäure, nicht Kohlenoxyd, entwickelt (was sich später bestätigt hat). Das Schwefelnatrium gebe dann mit dem Aetzkalk Calciumoxysulfuret und Natriumoxyd, und letzteres werde schließlich durch die noch vorhandene Kohle und den Luftsauerstoff in Natriumcarbonat verwandelt. In seiner späteren Veröffentlichung modificirte er aber diese Theorie erheblich, indem er dem Wasserdampfe, herrührend von dem Wassergehalt und Wasserstoffgehalt der Kohle und der atmosphärischen Feuchtigkeit, eine wesentliche Rolle zuschrieb. Der Wasserdampf gebe in Berührung mit den glühenden Kohlen Wasserstoff, und dieser reducire Calciumsulfat zu Schwefelcalcium, welches beim Glühen im Wasserdampfe Schwefelwasserstoff abgebe und sich zum Theil in Calciumoxysulfuret verwandle. Das Calciumsulfat entstehe durch theilweise Umsetzung des Natriumsulfates mit Calciumcarbonat beim Glühen; der Rest des Glaubersalzes reducire sich zu Schwefelnatrium; dieses giebt mit Calciumcarbonat Schwefelcalcium, dieses wieder bei feuchter Flamme Calciumoxysulfuret. Dabei entweiche etwas Schwefelwasserstoff, welcher sogleich von ätzendem oder kohlensaurem Natrium gebunden werde; das neu erzeugte Schwefelnatrium werde aber durch das überschüssige kohlensaure Calcium zersetzt, unter Bildung von Calciumoxysulfuret, und durch dieses Spiel der Verwandtschaften werde allmälig fast alles Schwefelnatrium umgewandelt. — Diese ungemein complicirte Theorie wird schon dadurch widerlegt, daß man aus vollkommen trockenen Materialien im geschlossenen Tiegel, also bei Ausschluß allen Wasserdampfes, Soda schmelzen kann (Scheurer-Kestner, Répert. chim. appl. 1862, p. 231; Wagner's Jahresb. 1863, S. 238).

Brown (Philos. Mag. **34**, 15; Liebig's Jahresb. 1847/48, S. 1044) läßt sich weniger auf theoretische Speculationen ein; nach ihm wird einfach das Sulfat durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, und dieses setzt sich mit dem Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Schwefelcalcium um; das letztere nehme aber sofort Kalk auf und bilde Calciumoxysulfuret. Auch er giebt diesem die Formel $CaO, 3 CaS$ und seine Formel nimmt darauf folgende Gestalt an:

1. $Na_2SO_4 + 4 C = Na_2S + 4 CO$;
2. $3 Na_2S + 4 CaCO_3 = 3 Na_2CO_3 + CaO, 3 CaS + CO_2$.

Alle bisher besprochenen Theorien beruhen mithin wesentlich auf der Annahme eines Calciumoxysulfurets, welches von Dumas übrigens gar nicht dargestellt worden ist, und dessen Existenz er nur aus einer von ihm angegebenen Reaction schließt: daß nämlich aus einer Mischung von Schwefelcalcium und Natriumcarbonat in äquivalenten Verhältnissen durch Wasser Schwefelnatrium aufgelöst werde, während, wenn zu derselben Mischung ein Ueberschuß von Kalk zugesetzt wird, eine Lösung von Natriumcarbonat resultire.

Nun ist aber die Existenz dieser Reaction überhaupt bestritten, und damit der Calciumoxysulfid-Theorie ihre hauptsächlichste Unterstützung entzogen worden. Wie es scheint, ist diese Theorie zuerst von Kynaston auf Grund von Versuchen, welche er 1858 in E. S. Muspratt's Laboratorium angestellt hatte, bekämpft worden (siehe dessen Chemistry vol. II, p. 924 und Kynaston's eigene Publication in Chem. Soc. Quart. Journ. **11**, 155; in kurzem Auszuge in Liebig's Jahresb. 1858, S. 247 und Wagner's Jahresb. 1859, S. 153). Kynaston fand, daß, wenn Rohsoda mit Wasser längere Zeit in Berührung gelassen wurde, der in ihr vorhandene Aetzkalk, einschließlich des in der Form von CaO, 2 CaS oder CaO, 3 CaS präsumirten, sich unter Bildung von Aetznatron vollständig in Calciumcarbonat verwandelte. Wenn dies auch nicht absolut die Nichtexistenz eines Oxysulfids beweist, so zeigt es doch, daß man einem solchen Körper gerade nicht diejenige Stabilität in Gegenwart von Wasser zuschreiben dürfte, welche das Fundament der Dumas'schen Theorie bildet. Kynaston war geneigt, die Nichtzersetzung des Natriumcarbonats in der Schmelze einer Verbindung von Schwefelcalcium mit Calciumcarbonat zuzuschreiben, deren Existenz er freilich ebenfalls nicht erwiesen hat, und welche keinerlei Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Sehr gewichtige Gründe gegen die Calciumoxysulfid-Theorie wurden von Gossage ins Feld geführt. Wie er in seinem im September 1861 gehaltenen, 1863 gedruckten Vortrage: A history of the soda manufacture, p. 15 erwähnt, hatte er schon in der Beschreibung eines 1838 genommenen Patentes nachgewiesen, daß der Rückstand von der Auslaugung der Rohsoda, namentlich bei Anwendung von viel Wasser, aus einem Gemenge von Einfach-Schwefelcalcium und Calciumcarbonat bestehe, ohne daß darum Schwefelnatrium in die Lauge gekommen sei; in der That sei das Calciummonosulfuret völlig unlöslich in Wasser, wie man durch Herstellung desselben beim Glühen von Gyps mit Kohle unter Luftabschluß beweisen kann; auch von Natriumcarbonat wird dieses sehr wenig angegriffen, und nur in so weit, als sich Calciumpolysulfurete bilden, findet eine Lösung dieser und darauf folgende Bildung von Schwefelnatrium statt. Der Vortheil des Zusatzes von überschüssigem Kalk beruhe nur darauf, daß dadurch eine größere Oberfläche für die Reaction dargeboten und die Schmelzoperation erleichtert werde, wodurch zugleich die Bildung von Calciumpolysulfureten verhindert werde. — Man muß zugeben, daß diese einfachen theoretischen Ausführungen des tüchtigen Praktikers später auf das Vollste bestätigt worden sind.

Sowohl Kynaston als Gossage wiesen nach, daß in der Rohsoda kein Aetznatron vorhanden sein kann, da erstens beim Schmelzen von Aetznatron mit Calciumcarbonat eine Umsetzung von Aetzkalk und Natriumcarbonat stattfindet und zweitens gute Rohsoda an Alkohol kein Aetznatron abgiebt. Dagegen giebt

dieselbe Rohsoda beim Auslaugen mit Wasser reichliche Mengen von Aetznatron, welches mithin nicht in ihr fertig gebildet, sondern erst bei der Berührung mit Wasser durch die Wirkung von Aetzkalk auf Natriumcarbonat entstanden sein kann, und dies könnte nicht ohne Zerfallen des hypothetischen unlöslichen Oxysulfids geschehen. Gossage drückt daher den Vorgang im Sodaofen in folgender Weise aus:

$$2\,Na_2SO_4 + 3\,CaCO_3 + 9\,C = 2\,Na_2CO_3 + 2\,CaS + CaO + 10\,CO,$$

verwahrt sich aber dagegen, daß wirklich aller Kohlenstoff als CO fortgehe, was nur der Einfachheit wegen angenommen ist. Obige Formel entspricht ganz genau dem von Dumas angegebenen Verhältniß; aber man sieht, daß hier die Gegenwart des dritten Aequivalentes von $CaCO_3$ nicht mehr einen nothwendigen Theil der Umsetzungsgleichung bildet und nur aus Rücksichten der praktischen Schmelzarbeit gefordert wird.

Nach Hofmann's Report by the Juries, p. 26, behauptet Gossage (in meiner Ausgabe von dessen „History" kann ich den Passus nicht finden), daß er in der That auch bei Anwendung von gleichen Aequivalenten Sulfat und Kalkstein, sowohl im Kleinen als im Großen, Rohsoda erzielt habe, welche bei der Auslaugung Natriumcarbonat ergab, und daß zwei Fabrikanten dieses Experiment in der Großpraxis mit Erfolg wiederholt hätten. Ganz dasselbe Resultat erhielt Kolb (s. u.). Jedenfalls ist durch Mactear's Verfahren mit dem Cylinderofen (Cap. 11) die Richtigkeit der Behauptung von Gossage im größten Maßstabe sicher erwiesen worden.

Auch Scheurer-Kestner (Répert. chim. appl. 1862, p. 231; Wagner's Jahresb. 1863, S. 234) sprach sich gegen die Oxysulfid-Theorie aus. Er schloß sich den Gründen von Kynaston gegen die Annahme von Aetznatron in der Rohsoda an und fügt noch den Grund dazu, daß man sonst in der Rohsoda wasserfreies Natriumoxyd annehmen müßte, was sehr unwahrscheinlich sei. Ebenso schloß er sich der Argumentation an, daß das Nichtvorhandensein von Aetznatron in der Rohsoda, neben dem stets beobachteten Auftreten desselben Körpers in der Rohsoda-Lauge, mit Sicherheit die Gegenwart von Aetzkalk und die Abwesenheit von Calciumoxysulfid beweise. Scheurer-Kestner bewies aber die Nichtexistenz des Oxysulfids auf exacterem Wege, indem er Lösungen von reinem Natriumcarbonat von verschiedenen Concentrationen mit ganz frischen Sodarückständen mengte und jeden Tag sowohl das Aetznatron als das Schwefelnatrium bestimmte, um den Proceß der Zersetzung verfolgen zu können.

Wenn ein Calciumoxysulfuret vorhanden, also der Kalk mit dem Schwefelcalcium chemisch verbunden war, so mußte in Folge der langsamen Zersetzung dieses Oxysulfurets das Schwefelnatrium proportional mit dem Aetznatron zunehmen. Die Versuche bewiesen aber auf das Bestimmteste das Gegentheil; die Kausticität tritt sofort ein und vermehrt sich nur noch sehr wenig, nimmt später sogar wieder ab, indem das Aetznatron selbst auf das Schwefelcalcium einwirkt, und kommt schließlich auf Null an; das Schwefelnatrium dagegen vermehrt sich ganz stetig von Tag zu Tage und bleibt schließlich allein zurück.

Weitere Argumente, welche Scheurer-Kestner später anführt (Compt. rend. 67, 1013; 68, 501; Wagner's Jahresb. 1864, S. 173) sind folgende:

Er fand, ähnlich wie Gossage, daß das Schwefelcalcium an sich fast unlöslich ist (bei 12,6° 1 Thl. löslich in 12500 Thln. Wasser); bei Behandlung von reinem Schwefelcalcium mit einer Lösung von Natriumcarbonat entstehen zwar allmälig Schwefelnatrium und Calciumcarbonat, aber nicht in stärkerem Maße, als bei der Behandlung einer Rohsoda mit Wasser. Seine eigene Ansicht von dem Vorgange im Sodaofen ist folgende: Zuerst wird durch die Kohle das Sulfat zu Schwefelnatrium reducirt, und dieses setzt sich dann mit dem Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Schwefelcalcium um. Diese letztere Reaction kann man auch unabhängig im Kleinen vornehmen und als wirklich vor sich gehend bestätigen. In der Praxis wendet man mehr als ein Aequivalent Calciumcarbonat an, weil ein Theil desselben kaustisch wird, ehe die Reduction des Sulfats zu Schwefelnatrium beendet ist, und dieses zu spät entstehende Schwefelnatrium, wenn es kein Calciumcarbonat zur Umsetzung vorfindet, also solches in die Sodalauge gehen müßte. (Diesen Punkt zog Scheurer-Kestner 1867 zurück und kam auf die schon von Gossage gegebene Erklärung zurück.) Während dieser Vorgänge wird nicht, wie die früheren Erklärer (außer Unger) annehmen, wesentlich Kohlenoxyd, sondern ausschließlich Kohlensäure gebildet, so daß die Gleichungen folgendermaßen aussehen:

1. $5\,Na_2SO_4 + 10\,C = 5\,Na_2S + 10\,CO_2$;
2. $5\,Na_2S + 7\,CaCO_3 = 5\,Na_2CO_3 + 5\,CaS + 2\,CaO + 2\,CO_2$.

Nun tritt allerdings gegen Ende der Schmelzoperation eine Entwickelung von Kohlenoxyd ein, wie die Flammen beweisen, welche aus der Masse hervorbrechen, und welche ein so werthvolles Anzeichen dafür abgeben, daß die Reaction vollendet ist; aber da sich bei der Reduction des Sulfats, nach seinen eigenen und Unger's Versuchen, so gut wie gar kein Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure bildet, so müssen die Kohlenoxydflammen zu Ende der Operation, bei der dann viel höheren Temperatur, von der Einwirkung der Kohle auf den überschüssigen Kalkstein herrühren:

3. $CaCO_3 + C = CaO + 2\,CO$.

Bekanntlich muß man die Schmelze ausziehen, nachdem die Entwickelung von Kohlenoxyd (die kerzenförmigen Flammen) begonnen, und bevor sie aufgehört hat, und der Ueberschuß von Kalkstein ermöglicht es, sich dieses Kennzeichens zu bedienen. Den oben entwickelten Ansichten schließt sich Dubrunfaut an, und behauptet schon vor 13 bis 14 Jahren zu demselben — aber nicht veröffentlichten — Resultate gekommen zu sein. (Bull. Soc. Chim. 1864, I, p. 346: Wagner a. a. O. S. 177.) Seine Formel für den Vorgang im Sodaofen ist:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 4\,C = Na_2CO_3 + CaS + 4\,CO.$$

Hierbei ist freilich eben die Entwickelung von Kohlenoxyd angenommen, welche durch die Arbeiten Unger's und der Späteren als unrichtig, wenigstens für die Hauptreaction, nachgewiesen worden ist.

Das Calciumoxysulfid war aber trotz der erwähnten Arbeiten noch nicht ohne Vertheidiger. Auf Grund zahlreicher Analysen von Sodarückständen (aus einer und derselben Fabrik, zu Dieuze) kam E. Kopp (Compt. rend. **61**, 560;

Wagner's Jahresb. 1865, S. 244) zu dem Resultate, daß darin Kalk und Schwefel in einem der Dumas'schen Formel CaO, 2 CaS am nächsten kommenden Verhältnisse vorhanden seien. Darauf erwiderte Scheurer-Kestner (Compt. rend. 61, 640; Wagner's Jahresb. 1865, S. 247), daß dieses Verhältniß in den Rückständen aus verschiedenen Fabriken ein sehr verschiedenes sei und ganz von dem ursprünglichen Mischungsverhältniß von Sulfat und Kalkstein abhänge. Hierauf brachte nun Kopp etwas speciellere Belege für die Dumas'sche Theorie bei (Compt. rend. 61, 796; Wagner's Jahresb. 1865, S. 248). Bei Versuchen mit der Einwirkung auf Sodalösungen 1. von reinem Kalk, 2. von einer Menge Sodarückstand, welche der Analyse nach ganz dieselbe Menge, nämlich 12 Proc. Kalkhydrat enthalten sollte, wurde in dem ersten Falle bedeutend mehr Aetznatron als in dem letzten gefunden. [Dieser, wie es scheint, nur einmal gemachte Versuch ist nicht sehr beweisend, wenn man die Schwierigkeit bedenkt, in einem so complicirten Gemenge wie Sodarückstand genau zu ermitteln, wie viel des vorhandenen Calciums als Kalkhydrat anzunehmen sei; Pelouze macht außerdem (Compt. rend. 72, 315; Wagner's Jahresb. 1865, S. 169) mit Recht darauf aufmerksam, daß die von Kopp gegebene Analyse des gebrauchten Sodarückstandes eine völlig abnorme sei, und wohl ein Irrthum vorliegen müsse.] Ferner fand Kopp, daß bei Behandlung gleicher Volumina von Sodalösung, einmal mit reinem Schwefelcalcium, zweitens mit der entsprechenden Menge von Sodarückstand, im ersten Fall mehr Schwefelnatrium als im letzten entstand. (Obige Kritik ist auch hier durchaus anwendbar.) Endlich überzeugte sich Kopp (auch, wie es scheint, durch einen einzigen Versuch), daß man aus einer fast neutralen Manganchlorürlösung durch (seinen, augenscheinlich höchst abnormen) Sodarückstand kein Manganhydroxydul fällen könne, wie es doch bekanntlich freier Kalk thut; ein künstlich hergestelltes Gemenge von 2 CaS mit 1 CaO thut dies ebenso wenig, und es schiene danach, als ob man das Oxysulfuret einfach aus seinen Bestandtheilen unter Beihülfe von Wasser zusammensetzen könne.

Nach Kopp hat nur noch P. W. Hofmann eine Lanze für das Calciumoxysulfuret gebrochen (Compt. rend. 62, 291; Wagner's Jahresb. 1865, S. 169), indem er solches durch Calciniren von 2 Aeq. Gyps mit 1 Aeq. freiem Kalk und Kohle darzustellen suchte; das Product habe Soda nicht kaustisch zu machen vermocht, und somit müsse man mit Kopp eine eben solche Verbindung im Sodarückstand annehmen. Dieser Versuch und der darauf gebaute Schluß wurden nun freilich von Pelouze (Compt. rend. 62, 315; Wagner's Jahresb. 1865, S. 169) völlig widerlegt. Abgesehen davon, daß selbst die nachgewiesene Existenz eines künstlichen Calciumoxysulfurets noch nicht dessen Vorhandensein in dem Sodarückstande beweisen konnte, zeigte Pelouze, daß, wenn man den Versuch von P. W. Hofmann bei mäßiger Temperatur anstellt, die bei der Reduction des Gypses entstehende Kohlensäure an den Kalk geht und ein Gemenge von Schwefelcalcium und Calciumcarbonat zurückbleibt, welches natürlich keine Soda zu kausticiren vermag. Steigert man aber die Temperatur, so daß sich das Calciumcarbonat in Kalk und Kohlensäure zerlegt, so kann man mit dem resultirenden Gemenge von Schwefelcalcium und Aetzkalk sehr leicht Soda kaustisch machen.

(Dieser Versuch widerlegt zugleich auch den oben angeführten Versuch von Kopp mit einem Gemenge von 2 CaS und CaO, und muß beim Ausbleiben einer Antwort von Seiten Kopp's als definitiv entscheidend angesehen werden.) Im Uebrigen bestätigt Pelouze in allen wesentlichen Stücken die Resultate von Scheurer-Kestner, betreffend die Abwesenheit von NaOH oder Na_2O in der Rohsoda, und betreffend des ungleichmäßigen Fortschreitens der Bildung von Schwefelnatrium und Aetznatron, und kommt zu dem entschiedenen Resultate, daß die Annahme eines Calciumoxysulfurets in der Rohsoda weder nöthig noch auch überhaupt statthaft sei. Neu war die ebenfalls dahin zielende Thatsache, daß man bei der Behandlung von gleichen Mengen Rohsoda einmal mit lauwarmem, zweitens mit kochendem Wasser, in beiden Fällen gleiche Mengen Aetznatron, im letzteren Falle aber mehr Schwefelnatrium und dagegen weniger Natriumcarbonat findet (dies wird von der Praxis im Großen bestätigt); ferner, daß die beim Versetzen des ausgelaugten Sodarückstandes mit einer Säure ausgetriebenen Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure hinreichen, um den Calciumgehalt vollständig zu binden, was nicht möglich wäre, wenn ein unangreifbares Calciumoxysulfid existirte und das Aetznatron nur auf Kosten einer gewissen, neben demselben vorkommenden Menge von freiem Kalk sich bilden könnte. Zu genau demselben Resultate kam Petersen (Wagner's Jahresb. 1866, S. 164), welcher ebenfalls der Ansicht von Scheurer-Kestner vollständig beitrat.

Von viel größerer Beweiskraft als ein oder das andere isolirte Experiment mit einem bestimmten Sodarückstande sind zur Entscheidung dieser Frage die umfassenden Untersuchungen, welche Kolb angestellt hat (Ann. Chim. Phys. [4] 7, 118; Wagner's Jahresb. 1866, S. 136). Er operirte im Großen, mit einem gut eingerichteten Ofen, und schmolz darin zwei Gemische von Kreide, Glaubersalz und Kohle, das eine (A) entsprechend der Formel von Dumas, welche auf 2 Thle. Sulfat 3 Thle. Calciumcarbonat verlangt, das andere (B) entsprechend der von Dubrunfaut, welches gleiche Aequivalente von beiden verlangt. Wenn die Bildung eines Oxysulfurets unerläßlich ist, so mußte die Mischung A eine von Schwefelnatrium freie, ganz mit Kohlensäure gesättigte Soda, die Mischung B dagegen nur Schwefelnatrium geben [1]). Wenn sich dagegen kein Oxysulfuret bildet, sondern das Schwefelcalcium selbst in den alkalischen Laugen unlöslich ist, so werden sich die Ergebnisse beider Schmelzungen nur dadurch unterscheiden, daß die Lauge A, wegen des Ueberschusses von Kreide und Kohle, kaustischer als die Lauge B ausfällt. Nun ergaben die Schmelzen, bei völlig gleicher Ausführung der Auslaugung, auf je 100 Thle. Sulfat:

---

[1]) Landolt macht in seinem ungemein klaren Referat (in Hofmann's Bericht 1875, 1, 421 und 468) darauf aufmerksam, daß Kolb hier seine eigenen Versuche falsch interpretirt hat. Es ist nicht abzusehen, warum sich auch bei dem Mischungsverhältnisse B kein Calciumoxysulfid bilden sollte, wenn solches existirte. Man kann aber sagen, daß sich dann nur $^2/_3$ des Natriumsulfats in Soda verwandeln könnten, $^1/_3$ als Schwefelnatrium bleiben muß, nach folgender Gleichung:

$$3Na_2SO_4 + 3CaCO_3 + 12C = 2Na_2CO_3 + Na_2S + CaO, 2CaS + 12CO + CO_2.$$

Mischung A:

167,5 Rohsoda mit 38,5° Decroiz.
70,7 Sodasalz „ 90° „

nämlich

$$\left.\begin{array}{l} 52{,}60\ Na_2CO_3 \\ 8{,}45\ Na_2O \end{array}\right\} = 66{,}9\ Na_2CO_3$$

0,15 Na_2S
0,93 Na_2SO_4.

Mischung B:

134 Rohsoda mit 47° Decroiz.
75,5 Sodasalz „ 81° „

nämlich

$$\left.\begin{array}{l} 59{,}51\ Na_2CO_3 \\ 3{,}39\ Na_2O \end{array}\right\} = 65{,}3\ Na_2CO_3$$

2,16 Na_2S
6,71 Na_2SO_4.

Es war also die Formel von Dubrunfaut (abgesehen von der Annahme der Bildung von CO) vollständig bestätigt worden; B konnte nur Natriumcarbonat und Schwefelcalcium enthalten, welche sich beim Auslaugen nicht gegenseitig zersetzten. Daß dies nicht der Fall ist, bewies Kolb auch durch directe Versuche. Starke Lösungen von Soda zeigten bei 48stündiger Berührung mit Schwefelcalcium in großem Ueberschuß in der Kälte nur eine Bildung von Schwefelcalcium im Betrage von 1,8 bis 2,4 Proc., bei vierstündigem Kochen 3,2 bis 4,2 Proc.; Aetznatronlaugen zeigten auf CaS nur spurenweise Einwirkung; reines Wasser löste in 48 Stunden in der Kälte 0,23 Proc., bei vierstündigem Kochen 0,27 Proc. CaS auf. Es steht somit fest, daß zur Sodaschmelze nur gleiche Aequivalente von Na_2SO_4 und $CaCO_3$, welche zur Bildung von CaS führen, nöthig sind. Was die nöthige Kohlenmenge betrifft, so schließt sich Kolb der Ansicht von Unger an, daß nur CO_2, also nicht, wie Dubrunfaut meint, CO entstände, und ändert daher dessen Formel folgendermaßen um:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 2C = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2,$$

entsprechend folgenden Gewichtsverhältnissen:

$$\left.\begin{array}{l} 100\ \ Na_2SO_4 \\ 70{,}4\ CaCO_3 \\ 10\ \ C \end{array}\right\} \text{entsprechend (theoretisch) } 74{,}6\ Na_2CO_3.$$

Bei Ausführung einer genau nach diesen Verhältnissen gemischten Schmelze im Ofen erhielt Kolb jedoch nur 43,8 Na_2CO_3; die Hälfte des Sulfats war unzersetzt geblieben. Als nun die Menge der Kohle verdoppelt wurde, erhielt er eine praktisch genügende Zersetzung, nämlich 65,3 Na_2CO_3, daneben aber noch 2,16 NaS_2; als nun außerdem auch noch die Menge der Kreide vermehrt wurde (auf 101 $CaCO_3$), erhielt er 70,1 Na_2CO_3 und nur 1,2 Na_2S. Die günstige Wirkung eines Ueberschusses von Kreide erklärt er ganz in derselben Weise, wie

dies Gossage und Scheurer-Kestner gethan hatten; diejenige eines Ueberschusses von Kohle aber nicht daraus, daß etwa doch bei der Reduction des Sulfats Kohlenoxyd gebildet werde (denn man kann sich überzeugen, daß 100 Thle. Sulfat wirklich durch 17 Thle. Kohle vollständig in Schwefelnatrium unter Entwickelung von Kohlensäure übergeführt werden), sondern dadurch, daß Kohle in anderer Weise verbraucht wird, namentlich zur Bildung von Kohlenoxyd aus dem Calciumcarbonat (was ja auch Scheurer-Kestner hervorgehoben hatte; übrigens kommt man neuerdings mit unter 30 Proc. Kohle aus). Nach besonderen Versuchen von Kolb wird Kreide durch Kohle schon bei mäßiger Rothgluth unter Entwickelung von CO zersetzt, und zwar bei derselben Temperatur, wo Sulfat mit Kohle CO_2 giebt, während Kreide, für sich erhitzt, erst bei viel höherer Temperatur in CaO und CO_2 zerfällt. Die Kohle wirkt demnach beim Schmelzen der Sodamischung gleichzeitig auf das Sulfat und die Kreide und entwickelt dabei ein Gemisch von CO und CO_2; da nun also während der Reduction des Sulfats zu Schwefelnatrium zugleich die Kreide zu Aetzkalk wird, und ersteres kein Calciumcarbonat mehr antrifft, so kann die Wirkung auch nicht in der gewöhnlich angegebenen Reaction bestehen:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Wäre diese richtig, so müßte eine nicht lange genug geschmolzene Soda noch viel unverändertes Schwefelnatrium enthalten, was aber durchaus nicht der Fall ist. Bei zwei vergleichenden Versuchen zeigte:

Fertig geschmolzene Soda:

162 Rohsoda mit 42° Decroiz.
73,8 Sodasalz „ 88° „

nämlich

$$\left.\begin{matrix} 64{,}20\ Na_2CO_3 \\ 4{,}72\ Na_2O \end{matrix}\right\} = 72{,}2\ Na_2CO_3$$

1,12 Na_2S
2,06 Na_2SO_4.

Nicht lange genug geschmolzene Soda:

170 Rohsoda von 32°
82 Sodasalz „ 70°

nämlich

$$\left.\begin{matrix} 48{,}60\ Na_2CO_3 \\ 3{,}26\ Na_2O \end{matrix}\right\} = 54{,}2\ Na_2CO_3$$

0,85 Na_2S
25,41 Na_2SO_4.

Seine Ansicht, daß die Kohlensäure der Kreide nichts zur Bildung der Rohsoda beträgt, weil sie eben schon gleichzeitig mit der Reduction des Sulfats ausgetrieben wird, suchte Kolb auch noch dadurch weiter zu erhärten, daß er in der Mischung die Kreide durch gebrannten Kalk oder Aetzkalk ersetzte. Er erhielt dabei fast ganz genau dieselbe Beschaffenheit von Rohsoda, als wenn er Kreide

anwendete. Auch die bei der Reduction des Sulfats entwickelte Kohlensäure ist nicht ausreichend, um der Soda die ihrige zu liefern, denn bei Versuchen mit gewöhnlicher Sodamischung im geschlossenen Tiegel erhielt er nur 12,45 Na_2CO_3 (incl. des $NaOH$) neben 35,30 Na_2S und 18,40 Na_2SO_4; es muß also die Kohlensäure der Feuerluft das hauptsächlich Wirksame sein, wie denn auch mit derselben Mischung, welche im Tiegel so schlechte Resultate gab, ausgezeichnete Resultate erhalten wurden, als man sie in einer Röhre von feuerfestem Thon glühte und während der Operation Kohlensäure durchleitete.

Die an demselben Orte beschriebenen Versuche von Kolb, betreffend das Umrühren der Masse, die Temperatur und die Art und den Ueberschuß der kohlenstoffliefernden Substanz, haben weniger Gewicht für die eigentliche Sodabildungs-Theorie und sind deshalb an besonderen Stellen angeführt. Als Endresultat seiner Arbeit stellt Kolb folgende drei Gleichungen auf, welche ebenso viele im Sodaofen gleichzeitig stattfindende Reactionen veranschaulichen:

1. $Na_2SO_4 + 2C = 2CO_2 + Na_2S$;
2. $CaCO_3 + C = 2CO + CaO$;
3. $Na_2S + CaO + (CO_2 \text{ im Ueberschuß}) = Na_2CO_3 + CaS$.

Daß und warum diese Verhältnisse in der Praxis nicht genau eingehalten werden dürfen, sondern ein gewisser, aber doch nicht zu großer Ueberschuß von Kreide und Kohle genommen werden muß, ist im Vorhergehenden genügend erörtert worden.

Das Kohlenoxyd, welches in der zweiten Gleichung gebildet wird, verbrennt sofort im Ofen zu Kohlensäure; es sei aber nicht dieses, welches die bekannten Flammen zu Ende der Operation hervorruft, wie Scheurer-Kestner es meint, sondern diese entständen durch die Einwirkung von Kohle auf fertig gebildetes Natriumcarbonat, unter Bildung von Natriumoxyd ($Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2CO$). [Dieser letzte Theil von Kolb's Argumentation steht auf ungemein schwachen Füßen; denn 1. warum bemerkt man denn die Flammen nur zuletzt, wenn doch die Bildung von CO, und damit seine Verbrennung, schon von Anfang an stattfindet? 2. Das Vorhandensein von Natriumoxyd in der Schmelze ist nie erwiesen worden; im Gegentheil fand u. A. Pelouze (a. a. O.), daß auch die längere Zeit mit etwas Wasser befeuchtete Schmelze, wo das Na_2O in $NaHO$ hätte übergehen müssen, an Alkohol kein solches abgab.]

Den letzten Ausführungen von Kopp wurde auch von Scheurer-Kestner (Compt. rend. **64**, 615; Wagner's Jahresb. 1867, S. 178) widersprochen. Er constatirt, daß über die Nichtexistenz des Calciumoxysulfurets kein Zweifel mehr herrschen könne, worin ja auch Kolb mit ihm übereinstimmt. Dagegen seien die Behauptungen des Letzteren unrichtig, wonach das Calciumcarbonat seine Kohlensäure in Folge der Einwirkung der Kohle verliere, und die Sodabildung nur durch die Kohlensäure der Feuerluft ermöglicht sei, weshalb man auch im Kleinen in Tiegeln keine Soda schmelzen könne. Scheurer-Kestner dagegen konnte in Tiegeln, sowohl thönernen als Platintiegeln, recht gute Soda erhalten; am beweisendsten aber waren Versuche mit Porcellantiegeln, die durch mit Kupferdrähten fest gebundene Deckel geschlossen waren und in geschmolzene Rohsoda in dem

Momente, wo sie aus dem Ofen ausgezogen war, gesteckt wurden. Auf diese Weise erhielten sie die richtige Temperatur und wurden vor Einwirkung von Feuergasen geschützt; nach dem vollständigen Erkalten der Rohsoda wurden sie dann durch Zerbrechen des Kuchens freigemacht. Nach diesem Verfahren erhielt man aus einer Mischung von 100 Thln. Sulfat, 70 Calciumcarbonat und 17 Holzkohle poröse Klumpen vom Aussehen gewöhnlicher Rohsoda, welche beim Auslaugen ein Sodasalz mit zuweilen 92 Proc. Na_2CO_3 ergaben. Es steht also fest, daß Rohsoda in Tiegeln ohne Feuerluft erzeugt werden kann. Auch mit Ueberschuß von Calciumcarbonat erhielt man dasselbe Resultat, und die Soda war frei von Aetznatron; es konnte also keine Zersetzung des Calciumcarbonats eingetreten sein. Im directen Widerspruche mit Kolb's Angaben stehen folgende Versuche: drei Tiegel wurden in dieselbe Sodaschmelze getaucht; der eine enthielt die gewöhnliche Sodamischung, der zweite reines Calciumcarbonat, der dritte eine Mischung von 50 g Calciumcarbonat und 6 g Kohle. Nach der Operation enthielt der erste Tiegel Rohsoda; der Inhalt der beiden anderen war unverändert; es muß also, im Gegensatz zu Kolb's Behauptung, die Zersetzung des Calciumcarbonats selbst bei Gegenwart von Kohle eine höhere Temperatur, als die Reduction von Natriumsulfat, beanspruchen. — Daß man auch mit Aetzkalk gute Rohsoda erhalten kann, ist vollkommen richtig, nicht allein im Flammofen, wo ja der Aetzkalk genug Kohlensäure vorfindet, um sich in Carbonat zu verwandeln, sondern selbst in Tiegeln, wo die Reduction des Sulfats durch Kohle die Kohlensäure liefert; dabei entsteht aber kein kaustisches Natron, und es liegt durchaus kein Grund vor, die Kohlensäure der Feuerluft bei der gewöhnlichen Sodamischung ins Spiel zu ziehen. Entschieden wird die Frage dadurch, daß man bei directer Anwendung von Schwefelnatrium und Calciumcarbonat ebenfalls Rohsoda enthält.

Nach Scheurer-Kestner finden im Sodaofen folgende Vorgänge statt. Die Mischung nimmt auf der Sohle des Ofens eine Höhe von mehreren Centimetern ein. Der obere Theil wird zuerst reducirt, und diese Reduction ist schon ziemlich weit vorgeschritten, wenn durch die Bearbeitung mit dem Rührhaken die Oberfläche erneuert wird. Der Aetzkalk, welcher sich in der teigigen Schicht an der Oberfläche gebildet hatte, geht wieder in Calciumcarbonat über, indem er die Kohlensäure aufnimmt, welche bei der Reduction des Sulfats in den unteren Schichten entstanden ist. In dem Augenblick, wo das Schwefelnatrium schmilzt, durchdringt es das Calciumcarbonat und zersetzt sich mit demselben. Wenn alles Natriumsulfat zersetzt ist und die Kohlensäureentwickelung sich mäßigt, steigt die Temperatur der Schmelze, und das überschüssige Calciumcarbonat beginnt sich zu zersetzen, wobei Kohlenoxydgas entsteht. Die Entwickelung dieses Gases ist ein werthvolles Zeichen, nach welchem man sich richtet, um das Ende der Operation zu erkennen. Da sie erst eintritt, wenn die Masse sich schon verdickt, so ertheilt sie derselben die für das Auslaugen so günstige poröse Beschaffenheit. Zieht man nun denjenigen Kohlenstoff in Betracht, welcher zur Reduction des Natriumsulfats und zur Zersetzung der Kreide erforderlich ist, so kann die stattfindende Reaction durch folgende drei Gleichungen ausgedrückt werden:

Phase I. $5 Na_2SO_4 + 10 C = 5 Na_2S + 10 CO_2$,
" II. $5 Na_2S + 5 CaCO_3 = 5 Na_2CO_3 + 5 CaS$,
" III. $2 CaCO_3 + 2 C = 2 CaO + 4 CO$.

(Natürlich kann es in der dritten Phase nicht darauf ankommen, daß gerade zwei Aequivalente Calciumcarbonat ins Spiel treten; es geht auch mit weniger.)

Ich muß es aussprechen, daß ich nach Scheurer-Kestner's Arbeiten die Theorie des Sodaprocesses für festgestellt halte und ihm in allen Stücken beistimme. Die eben erwähnte dritte Phase tritt bei dem Mactear'schen Verfahren der Schmelzung im Cylinderofen nicht ein, sondern wird durch directen Zusatz von Aetzkalk ersetzt.

Eine später publicirte Untersuchung von Mactear (Journ. Chem. Soc. 1878, **33**, 475) wollte allerdings nachweisen, daß bei der Zersetzung alkalischer Sulfate in starker Rothgluth nicht Kohlensäure, sondern nur Kohlenoxyd gebildet werde; selbst bei dunkler Rothgluth werde 1 Mol. CO auf 4 Mol. CO_2 abgegeben. Dieses widerspricht durchaus allen genaueren Untersuchungen Früherer (Unger, Gossage, Scheurer-Kestner, Kolb) über diesen Gegenstand und würde mithin durch sehr starke Beweise erhärtet werden müssen. Statt dieser giebt Mactear aber nur Analysen des Glührückstandes, aus welchen er auf indirectem Wege die obige Folgerung zieht; das Nächstliegende, nämlich eine Analyse der Gase selbst, hat er in keinem einzigen Falle unternommen. Dieser Gegenstand ist seither auf meine Veranlassung von J. A. Fischer mit allen nöthigen Cautelen untersucht worden. Seine Arbeit hat Mactear's Behauptungen durchaus widerlegt und die Angaben der früheren Beobachter bestätigt. Bei der höchsten Temperatur, welche man in Porcellanröhren erzielen konnte, wobei die Glasur schon erweichte und die Hitze eines Sodaofens jedenfalls weit überschritten war, wurden nur kleine Mengen von Kohlenoxyd gebildet, während Kohlensäure in großen Mengen entstand und durch Analyse der Gase nachgewiesen wurde. Eine Discussion der, auf seine irrigen Resultate gegründeten, weiteren Ansichten Mactear's über den Sodaproceß ist mithin unnöthig.

Aus der oben erwähnten, in meinem Laboratorium angestellten Untersuchung, durch welche der einzige gegen Scheurer-Kestner's Ansichten erhobene Widerspruch endgiltig beseitigt worden ist, seien folgende nähere Angaben gemacht. Beim Erhitzen von chemisch reinem Natriumsulfat mit der theoretischen Menge von Kohle (als ausgeglühter Kienruß) in einem Strome von reinem Stickstoff, unter Auffangung der entwickelten Gase in passenden Absorptionsmitteln, ergab sich bei den niedrigsten Temperaturen eine sehr unvollständige Reduction mit Entwickelung von Kohlensäure und nur unbestimmbaren Spuren von Kohlenoxyd, nämlich bei schwacher Rothgluth (Antimon schmolz, Aluminium nicht):

C als CO-Gas	Spur	0	1,62	2,05
C " CO_2 "	4,35	18,16	52,67	74,66
C " Na_2CO_3 im Rückstand .	nicht best.	4,08	9,25	2,47
C unverändert " " .	"	79,31	34,03	17,83

Zwischen dem Schmelzpunkte des Aluminiums und dem des Silbers war die Reduction größtentheils beendigt, aber nur höchst geringe Mengen von Kohlenoxyd traten auf, nämlich:

C als CO	0,79	0,14	01,29
C „ CO_2	85,70	82,98	86,52
C „ Na_2CO_3	2,91	1,96	nicht best.
C unverändert	10,67	13,56	„

Bei hellster Rothgluth, über dem Schmelzpunkte des Silbers, unter dem des Kupfers, entstand manchmal höchst wenig, manchmal etwas mehr Kohlenoxyd, aber immer nur höchstens ein Siebentel von der CO_2. Diese Temperatur entspricht am meisten der Hitze des Sodaofens.

C als CO	2,01	1,47	10,75	11,71	8,49
C „ CO_2	82,25	88,09	79,21	75,89	74,90
C „ Na_2CO_3	7,54	2,03	nicht best.	8,28	6,41
C unverändert	7,70	7,80	„	4,01	6,14

Bei starker Weißgluth, wo Kupfer leicht schmolz und selbst die Glasur der Porcellanröhre erweichte (die höchste im Koksfeuer des Ofens zu erreichende Temperatur) war das Resultat wesentlich dasselbe:

C als CO	9,59	0,60	0,40
C „ CO_2	85,06	79,23	86,34

Die Behauptung Mactear's, wonach bei den letzten beiden Versuchsreihen nur Kohlenoxyd hätte entstehen dürfen, ist um so mehr als widerlegt anzusehen, als (im Gegensatz zu den Behauptungen früherer Beobachter) reines Natriumsulfat bei hoher Temperatur schon durch einen Strom von Kohlenoxyd vollständig reducirt wurde. Neben dem Hauptproduct, dem Einfachschwefelnatrium, entstand stets auch Polysulfid und Carbonat, beides erheblich mehr bei niedrigeren Temperaturen; ferner auch stets einige Procente von Natriumsulfid, worauf die Höhe der Temperatur ohne Einfluß zu sein schien.

Bei directer Untersuchung der Gase eines Sodaofens fand Ferd. Fischer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1559) gar kein Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure (8,3 bis 18,1 Proc.), neben 3,3 bis 12,6 Proc. Sauerstoff. Eine spätere Untersuchung desselben Verfassers (Polyt. Journ. **234**, 306) hatte ganz dasselbe Ergebniß. Dies steht in voller Uebereinstimmung mit den von mir als richtig hingestellten Ansichten, würde aber allerdings für sich allein kein positiver Beweis für die Richtigkeit derselben sein, da man immer annehmen könnte, daß das im Processe selbst entstehende Kohlenoxyd unmittelbar darauf durch den Sauerstoff der Feuerluft zu Kohlendioxyd verbrenne und daher bei der Analyse der Feuergase nicht mehr aufgefunden werden könne.

Ergänzung des Leblanc-Verfahrens durch die Schwefelregeneration.

Leblanc selbst hatte sich damit zufrieden gegeben, aus dem Natriumsulfat Soda herzustellen; der, wesentlich aus Schwefelcalcium bestehende, Rückstand des Auslaugungsprocesses scheint ihn gar nicht beschäftigt zu haben. Es ist freilich schon darauf hingewiesen worden (S. 390) und wird in einem späteren Capitel ausführlich nachgewiesen werden, daß sich hier eine sehr schwache Stelle seines

Verfahrens befand. Die Regeneration des Schwefels aus dem Sodarückstande, zugleich mit derjenigen des Kalks, ist, wie wir später sehen werden, nun wirklich als feststehender Fabrikationszweig durchgeführt, und dadurch erst das Leblanc-Verfahren abgerundet und abgeschlossen worden (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 187). Sie geschieht durch Behandlung des Schwefelcalciums mit Kohlensäure, wobei Schwefelwasserstoff und Calciumcarbonat entstehen. Der Schwefelwasserstoff wird dann entweder zu Schwefelsäure verbrannt oder, was viel vortheilhafter ist, in der Art behandelt, daß man daraus reinen Schwefel darstellt, der viel werthvoller als der ursprünglich angewendete Pyritschwefel ist. Wir können also nun die Vorgänge des ergänzten Leblanc-Processes durch folgende Gleichungen darstellen:

1. $H_2SO_4 + 2\,NaCl = 2\,HCl + Na_2SO_4$,
2. $Na_2SO_4 + 2\,C = 2\,CO_2 + Na_2S$,
3. $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$,
4. $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$,
5. $H_2S + 4\,O = H_2SO_4$

oder aber:

5a. $H_2S + O = H_2O + S$.

Hierbei sehen wir bei der Umwandlung von Kochsalz in Natriumcarbonat alle Zwischenkörper wieder erscheinen, so daß außer dem Kochsalz selbst nur Wasser, Sauerstoff und Kohlenstoff aufgewendet wird, also der Anfangs- und Endzustand durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$2\,NaCl + C + O_2 + H_2O = 2\,HCl + Na_2CO_3.$$

Dies wäre somit ein theoretisch vollkommen abgerundeter Proceß, — einer der schönsten, der im Gebiete der technischen Chemie existirt. Man braucht dazu auf $2\,NaCl = 117$ Gew.-Thle. nur $2\,C = 24$ Gew.-Thle. aufzuwenden, d. h. als chemisches Reagens, aber abgesehen von dem zur Durchführung der Reaction nöthigen Wärmeaufwand. Leider ist dieser, wie wir sofort sehen werden, zwar der Theorie nach begrenzt, in der Praxis aber sehr groß, so daß statt der 24 Gew.-Thle., einschließlich der Reaction Nr. 5, mindestens 400 bis 500 Gew.-Thle. Kohlen gebraucht werden; außerdem entstehen natürlich auf allen Einzelstadien Verluste an Material, und verursacht der große Umweg überhaupt viele Kosten für Anlage, Arbeit, Reparaturen u. s. w.

Thermochemische Verhältnisse des Leblanc-Soda-Verfahrens.

Die hier folgenden Betrachtungen sind ein Auszug aus den von dem Verfasser in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 95 ff. gegebenen, ergänzt durch den gerade dadurch angeregten Aufsatz von Hurter im Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 719 ff.

Die Thermochemie spielt allerdings bei der Deutung der chemischen Reactionen lange nicht die entscheidende Rolle, die ihr manche haben zuschreiben wollen, und noch weniger kann davon die Rede sein, daß man vermittelst ihrer Angaben neue chemische Reactionen mit irgend welcher Sicherheit voraussagen könnte. Die

bei einer Reaction entwickelte oder absorbirte Wärmemenge ist eben durchaus nicht das Maß der chemischen Arbeit für sich, sondern das der oft recht complicirten Gesammt-Arbeit. Auch das „Princip der größten Arbeit“ läßt oft genug im Stich. Man kann nur im Allgemeinen sagen, daß Wärme absorbirende Reactionen in der Regel nicht so leicht, wie Wärme entwickelnde eintreten, namentlich wenn die Absorption von Wärme bedeutend ist; vielmehr geht in der Regel ein System von größerer chemischer Energie nur in ein solches von geringerer chemischer Energie über, wobei der Unterschied der beiden Energien als Wärme frei wird. Soll das Umgekehrte eintreten, also Energie zugeführt werden, so muß diese „negative Wärmetönung“ von Außen ersetzt werden, was aber häufig gar nicht durch Zufuhr von äußerer Wärme, sondern nur durch andere Formen von Energie, wie Elektricität oder Lichtstrahlen, möglich ist. Wenn es doch durch Wärme gelingt, so wird davon in der Praxis immer weit mehr als der Rechnung nach erforderlich gebraucht, was gerade den thermochemischen Betrachtungen häufig einen hohen Grad von Unsicherheit verleiht und deren Daten nur den Charakter von Minimal-Zahlen aufprägt. Doch können wir wirklich in vielen Fällen die vorhandenen Verhältnisse durch die Thermochemie deutlicher veranschaulichen.

Es ist der Zweck der Sodafabrikation, aus Kochsalz Natron und Salzsäure oder Chlor darzustellen. Am einfachsten ginge dies, anscheinend nach einer immer und immer wieder von neuem gemachten „Erfindung“, durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, für Chlor unter gleichzeitiger Mitwirkung von Sauerstoff:

1. $NaCl + H_2O = NaOH + HCl$,
2. $2\,NaCl + H_2O + O = 2\,NaOH + Cl_2$.

Aber die auf der linken Seite der Gleichungen stehenden Systeme repräsentiren weit mehr Bildungswärme und besitzen daher weit weniger chemische Energie, als die auf der rechten Seite stehenden, nämlich:

$$1.\quad (Na, Cl) + (H_2, O) = (Na, O, H) + (H, Cl)$$
$$97{,}7 + 58{,}0 \qquad 102{,}3 + 22$$
$$155{,}7 \qquad\qquad 124{,}3$$

$$2.\quad 2\,(Na, Cl) + (H_2, O) + O = 2\,(Na, O, H) + Cl_2$$
$$195{,}4 + 58 \qquad\qquad 204{,}6$$
$$253{,}4 \qquad\qquad 204{,}6$$

Im Falle 1. müßten wir also pro Molekel NaCl 31,4 W.-E., im Falle 2. $^1/_2$ (48,8) = 24,4 W.-E. von außen zuführen, und dies geht praktisch nicht an, wenn wir mit den uns heute zu Gebote stehenden Wärmequellen operiren wollen, während die nöthige Energie in Form von Elektricität leicht zu beschaffen ist; ob freilich billig genug, ist eine andere, jetzt nicht zu erörternde Frage[1]).

In der That hat die Erfahrung gezeigt, daß man das Chlornatrium durch Wasserdampf, mit oder ohne Sauerstoff, nur in ganz unbedeutendem Grade zu zersetzen vermag, und daß dieser Weg nicht zu einer wirklichen Sodafabrikation

[1]) A. a. O. habe ich darauf hingewiesen, daß es nicht angeht, die scheinbar viel geringeren Beträge, die man bei Betrachtung der Neutralisationswärme herausrechnen kann, hier einzusetzen.

führen kann. Man muß also, wenn man hier mit chemischen Kräften operiren will, Umwege einschlagen; man muß Zwischenkörper und dadurch Zwischen-Reactionen einführen, bei denen die Verhältnisse günstiger liegen. Einer dieser Vermittler ist das Ammoniak, und es sei darüber schon jetzt soviel gesagt, daß die bei dem Ammoniak-Verfahren theoretisch erforderliche Wärmezufuhr allerdings weitaus geringer als bei dem Leblanc-Verfahren ist, woraus sich an sich der geringere Verbrauch an Brennmaterialien bei dem ersteren erklärt; aber dies kommt nur dadurch zu Stande, daß der eine der beiden Bestandtheile des Kochsalzes, das Chlor, bei dem Ammoniak-Verfahren schließlich in einer ebenso inactiven Form wie im Kochsalze selbst, nämlich als Chlorcalcium, auftritt.

Ganz anders liegt die Sache bei dem Leblanc-Verfahren. Man verwandelt hier zunächst das Kochsalz in Natriumsulfat, was mit verhältnißmäßig geringer Wärmezufuhr von Statten geht (vergl. S. 200). Dieses Product sollen wir nun weiter in Natriumcarbonat umwandeln. Da stoßen wir aber auf eine „endothermische“, d. h. Wärme absorbirende Reaction. Das System (Na_2, S, O_4) entspricht 328,6 W.-E., dagegen (Na_2, C, O_3) nur 271,1 W.-E. Die Neutralisationswärmen (in verdünnter Lösung) sind 31,38 gegen 20,18 W.-E. Die Wärmetönung ist hier eine abnehmende, und man kann von vorn herein erwarten, daß der Uebergang von dem ersten zu dem zweiten Körper kein directer sein wird. Man schlägt auch wirklich einen Umweg ein, der durch die beiden auf einander folgenden Stadien verdeutlicht wird:

1. $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$,
2. $Na_2S + CaCO_2 = Na_2CO_3 + CaS$.

Das Stadium 2 kann in thermochemischer Beziehung außer Acht gelassen werden; es ist zwar in der That bei den festen Körpern exothermisch, aber die Wärmetönungen sind beinahe identisch: 88,2 + 269,25 = 357,45 gegen 271,1 + 92 = 363,1. In Gegenwart von sehr viel Wasser geht der Unterschied nach der anderen Seite: 373,23 gegen 369,43, was recht gut damit stimmt, daß beim Auslaugen um so mehr Na_2S rückgebildet wird, je verdünnter die Lösung ist, und je länger die Berührung dauert. Das obige Stadium 1 ist endothermisch: $(Na_2,S,O_4) = 328,6$; $(Na_2, S) + 2(C,O_2) = 88,2 + 196 = 284,2$, und ist mithin auf thermochemischem Wege allein nicht erklärbar. Es geht freilich nur in der Glühhitze vor sich, und es werden dafür wohl ähnliche Bedingungen gelten, wie bei den verschiedenen Metalloxyden, deren Reduction durch Kohlenstoff auch nur durch Mitwirkung äußerer Wärme zu erklären ist. Wie dem auch sei, wir sind nun durch Benutzung der chemischen Energie der Schmelzkohle, sowie der durch Verbrennung von anderer Kohle erzeugten Wärme zu zwei neuen Körpern gelangt, von denen das Natriumcarbonat eben das Endziel der Operation bildet, während das Schwefelcalcium zunächst als Abfallproduct erscheint, und in den meisten continentalen Fabriken noch immer als solches behandelt wird, während es in England nach dem Verfahren von Claus-Chance wieder auf Kalk und Schwefel verwerthet wird.

Leider sind die vielen Umwege, welche die Reactionen des Leblanc-Processes einschlagen müssen, mit außerordentlich großen Wärmeverlusten verbunden, welche

sich aller Wahrscheinlichkeit nach kaum wesentlich mehr werden verringern lassen. Die bei den Schmelzungen, Abdampfungen, Lösungen u. s. w. angewendete oder erzeugte Wärme geht eben in heiße Rauchgase, Wasserdampf, ausstrahlende Ofenwände und dergleichen über, überhaupt in Formen, die sich gar nicht oder doch nur sehr unvollständig zu Nutze machen lassen, auch nicht für die späteren Stadien des Processes. Was sich thun läßt, z. B. Benutzung der Abhitze der Oefen, geschieht schon ohnehin, ist aber nicht entfernt erschöpfend.

Daher kommt es, daß die wirklich erforderliche Menge von Brennstoff das Vielfache von der theoretisch zu errechnenden ist. Der Unterschied zwischen der Bildungswärme von 1 g Mol. Na_2SO_4 und 1 g Mol. Na_2CO_3 ist, wie oben erwähnt $328{,}6 - 271{,}1 = 57{,}5$ W.-E., also für 1 kg $Na_2CO_3 = \frac{1000 \times 57{,}5}{106}$ $= 542$ W.-E. Diese Wärme sollte man durch Verbrennung von $\frac{542 \times 1000}{7500}$ g $= 72$ g gewöhnlicher, guter Steinkohle erzielen können, während man doch in der Praxis mindestens 3 kg, also mehr als das Vierzigfache verbraucht.

Hurter hat nun allerdings a. a. O. gezeigt, daß es schon theoretisch gar nicht statthaft ist, mit den aus den Wärmetönungen sich ergebenden Werthen bei Betrachtung von solchen Processen, die sich nur bei hoher Temperatur abspielen, zu rechnen. Man muß nämlich immer berücksichtigen, daß Wärme nur von einem heißeren an einen kälteren Körper übergehen kann, daß also die Feuergase eine z. B. bei 1000° vor sich gehende Reaction nur so lange bewirken können, als sie nicht unter 1000° abgekühlt sind, und daß die ganze ihnen noch innewohnende Wärme nichts mehr nützt[1]). Der allgemeine Ausdruck für die größtmögliche Menge von Wärmeeinheiten, die von einer Wärmemenge Q zwischen den Grenzen der Temperaturen t_2 und t_1 bei der Lufttemperatur t_0 abgegeben werden kann, ist:

$$N = Q\,\frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_0}.$$

In den Fällen, wo noch chemische Arbeit zu leisten ist, wird der Nutzeffect noch viel kleiner, wofür Hurter a. a. O. eine besondere Formel giebt.

Hurter sucht zu zeigen, wie viel Nutzeffect im Sodaofen wirklich erreicht wird. Er nimmt an, daß für die Reaction: $Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2$ rund 34 000 W.-E. gebraucht werden, und daß zur Erhitzung der Materialien (in kg-Molecülen) auf die Reactions-Temperatur von 1000° nochmals 64 000, zusammen also 98 000 W.-E. erfordert werden. Nimmt man, wie gewöhnlich, den Nutzeffect von 1 kg Kohlenstoff = 8000 W.-E. an, so sollte man dafür $\frac{98\,000}{8000} = 12{,}25$ kg Kohlenstoff der Theorie nach verbrennen, Nimmt man dazu die dem Sulfat für die Schmelze nach der obigen Gleichung

---

[1]) Hierbei darf allerdings nicht übersehen werden, daß die heißen Gase dann noch zum Abdampfen, Trocknen und anderen bei niedriger Temperatur sich abspielenden Vorgängen ausgenutzt werden, und der Verlust an Wärme demnach doch sehr verringert werden sollte. G. L.

zugesetzte Menge von Kohlen, nämlich 24 C, so kämen auf 142 Thle. Sulfat 36,25 Thle. Kohlenstoff, oder auf 1 Tonne Sulfat rund 250 kg Kohlen [1]).

In der Praxis braucht man für die Sodaschmelze 1000 bis 1100 kg Kohlen auf 1 Tonne Sulfat, würde also im Sodaofen bis zu 75 Proc. des theoretischen Nutzeffectes verlieren.

Nach Hurter muß man aber richtiger wie folgt rechnen, indem man nur den Unterschied zwischen der Flammen- und der Reactionstemperatur als wirksam in Betracht zieht.

Bei der Annahme [2]), daß die Flamme eines rotirenden Sodaofens eine Temperatur von 1800° besitzt, und die Reactionstemperatur 1000° betrage, berechnet er pro Kilogramm der Kohle eine nutzbare Wärme von 5760 W.-E., also für 64 000 W.-E. : 11,1 kg Kohle; dazu kommt dann wieder 24 C als Reductionskohle, also zusammen 35,1 Kohle (eigentlich Kohlenstoff!). Für die Reactionsarbeit selbst berechnet er nach verschiedenen Annahmen entweder 9,24 oder sogar 47 Thle. C, zusammen mit obigen 35,1 also 47,3 oder 82,1 Thle. C auf 142 Sulfat, entsprechend einem Wirkungsgrade von 31 bis 57,5 Proc. Ausnutzung der für den Proceß „theoretisch" verwerthbaren Wärme; d. h. eine viel bessere Ausnutzung, als sie von den besten calorischen Maschinen erreicht wird, so daß man nicht behaupten kann, es werde möglich sein, bei diesem Processe durch Vervollkommnung der Methoden noch ganz bedeutende Ersparnisse zu bewirken. Damit contrastirt Hurter dann die nach seinen Berechnungen äußerst ungünstige Ausnutzung der Energie des Brennstoffes bei der Elektrolyse, wonach ihm eine Anwendung derselben für die Sodafabrikation als ganz chimärisch erscheint. Wir können jedoch auf eine Besprechung und Kritik dieser letzteren Betrachtungen erst bei der Elektrolyse selbst, im nächsten Bande, eingehen [3]).

---

[1]) Hier setzt Hurter 1 Thl. Kohlenstoff = 1 Thl. Steinkohlen, was calorisch natürlich nicht ganz richtig ist, aber doch keinen wesentlichen Unterschied in seiner Beweisführung macht.

[2]) Es ist nicht zu übersehen, daß diese, wie alle übrigen auf mathematisch-physikalischer Grundlage sehr scharfsinnig aufgebauten Berechnungen und Theorien Hurter's über technisch-chemische Processe stets auf mehr oder weniger unsicheren Erfahrungs-Factoren oder geradezu bloßen Annahmen (wie im vorliegenden Falle) über die fundamentalen Daten basiren, und daß daher ihre, dem Nicht-Mathematiker vielleicht sehr imponirende Präcision eine nur scheinbare ist. Das weiß natürlich Niemand besser als der gelehrte Urheber dieser Theorien, dem es sicher sehr fern liegt, für dieselben eine größere als die ihnen wirklich zukommende Genauigkeit zu beanspruchen.

Aus demselben Grunde habe ich auch im ersten Bande dieses Werkes die Hurter'sche Theorie der Schwefelsäurefabrikation nur kurz erwähnt, aber nicht ausführlich besprochen, was sehr viel Raum erfordert hätte und der großen Mehrzahl der Leser wenig verständlich gewesen wäre. Irgend welchen Nutzen für die Praxis hat diese Theorie eben nicht gehabt und kann ihn der Natur der Sache nach kaum haben. Dies ist meine Antwort auf eine Bemerkung in Chem. Ind. 1893, S. 204.

[3]) Ich habe die Rechnungen Hurter's nicht im Einzelnen wiedergegeben, erstens, weil sie eben doch nur, wie in der vorigen Anmerkung hervorgehoben, auf ziemlich willkürlichen Annahmen über die fundamentalen Daten basiren und daher nur einen entsprechend geringen Grad von Sicherheit haben; zweitens, weil sie auch im Original nicht so weit im Einzelnen durchgeführt sind, daß man sie leicht controliren könnte;

Alle Berechnungen des angenommenen (aber immer richtig zu interpretirenden!) „Nutzeffectes“ im Sodaofen vermögen an der Thatsache nichts zu ändern, daß der große Umweg, der in dem Leblanc-Processe liegt, schon theoretisch einen sehr großen Wärme-Aufwand gegenüber der directen Umsetzung des Kochsalzes in Soda und Chlor beansprucht, um so mehr, als bei solchen Umwegen die für ein bestimmtes Stadium der Reaction aufgewendete Wärmemenge factisch vollkommen verloren geht, auch wenn in einem späteren Stadium rechnungsmäßig diese Wärme wieder zum Vorschein kommen sollte. Davon kann man eben in der Praxis kaum je Nutzen ziehen. Selbst wenn also jedes einzelne Stadium des Leblanc-Verfahrens in rationellster Weise mit geringeren Verlusten als alle anderen Wärme-Processe durchgeführt werden könnte, so würde der ganze Complex noch immer mit großer Wärme-Verschwendung verbunden sein, und daher zu einer günstigeren Lösung der vorliegenden Aufgabe herausfordern.

Elftes Capitel.

Schmelzen der Rohsoda nach dem Leblanc-Verfahren.

Rohmaterialien.

Die Rohmaterialien des Leblanc'schen Sodaverfahrens sind calcinirtes Glaubersalz (kürzer Sulfat genannt), kohlensaurer Kalk und Kohle. Die Beschaffenheit aller drei Materialien ist von bedeutender Wichtigkeit für das quantitative und qualitative Resultat des Verfahrens.

1. Sulfat.

Das Sulfat wird direct so angewendet, wie es von den Calciniröfen kommt. Seine gewöhnliche Zusammensetzung und die Eigenschaften, die man an ihm zu sehen wünscht, sowie seine Prüfung sind schon in dem betreffenden Capitel abgehandelt worden (S. 79) und es soll hier nur noch auf Folgendes verwiesen

drittens, weil die wenigen meiner Leser, die dies zu thun geneigt sein möchten, ja auf die von mir citirte Originalarbeit Hurter's zurückgehen können. Ich möchte aber doch darauf hinweisen, daß in den letzten Rechnungen, bei denen Hurter auf einen so erstaunlich hohen Nutzeffect im Sodaofen kommt, er unter „theoretischem“ Effect nur denjenigen versteht, der zwischen der Flammen- und Reactionstemperatur liegt, wobei also die Feuergase noch mit einer Hitze von 1000° abziehen. Wenn man dem Leblanc'schen Verfahren gegenüber anderen einen großen Wärmeverlust vorwirft, so geschieht das ja eben mit deshalb, weil die Feuergase so heiß abziehen und dann nur ganz unvollkommen ausgenutzt werden können. Man darf sich also über die Bedeutung von „theoretischem Nutzeffect“ hier nicht täuschen; dieses Wort will hier etwas ganz anderes sagen, als bei meinen eigenen, aus den thermochemischen Daten abgeleiteten Betrachtungen.

werden. Schon dem Aussehen nach kann man recht gut beurtheilen, ob ein Sulfat sich gut für die Sodafabrikation eigene. Es muß porös und feinpulverig oder „schwammig“ sein; die vorhandenen Knollen müssen sich ganz leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen und dann in feines Pulver zerfallen. Harte Knollen enthalten fast immer einen Kern von rohem Kochsalz, den man übrigens auch an der Farbe und Textur erkennt; beim Zerschlagen sticht seine grob-krystallinische Textur und graue Farbe sehr gegen das feinkörnige gelblich oder rein weiße Sulfat ab. Da kochsalzhaltiges Sulfat leichter schmilzt als reines, so sind auch ganz geschmolzene, im Innern weiße Stücke verdächtig, und solche verarbeiten sich überhaupt, vermuthlich wegen mangelnder Porosität, im Sodaofen sehr schlecht. An und für sich ist es selbstverständlich um so besser, je reiner das angewendete Sulfat ist, da man mit unreinem genau dieselben Kosten für Arbeit, Brennmaterial und Verschleiß der Apparate hat und doch weniger und schlechtere Soda bekommt. Das in den Sodafabriken angewendete Sulfat enthält gewöhnlich 96 bis höchstens 97 Proc. reines Na_2SO_4. Aber die chemische Zusammensetzung thut es nicht ganz allein; auch die physikalische Beschaffenheit des Sulfats ist von Wichtigkeit für den Sodaproceß. Hartes, klumpiges oder gar geschmolzenes Sulfat giebt keine gute Soda, selbst wenn es 97 Proc. stark ist; man müßte es denn fein mahlen, was bei der Härte des Materials eine viel zu kostspielige Operation ist. Selbst hinreichend reines Sulfat wird ferner verschlechtert, wenn es so stark geröstet ist, daß das stets in ihm enthaltene Eisensulfat in rothes Eisenoxyd übergegangen ist; solches „fuchsiges“ Sulfat macht nie gute Soda, vermuthlich weil es ebenfalls zu hart gebrannt ist und sich daher im Sodaofen zu schwer aufschließt. Ein gutes Sulfat soll also immer etwas sauer reagiren, aber nicht über $1^1/_2$ bis höchstens 2 Proc. Säure (als SO_3 berechnet) halten; dann wird es auch in der Regel nicht mehr als $^1/_2$ bis höchstens 1 Proc. Chlornatrium enthalten. Die „freie Säure“ des Sulfats (worunter man, wie auf S. 79 bemerkt, alles versteht, was auf Lackmuspapier reagirt, also Bisulfat, Pyrosulfat, Ferrisulfat rc.) wird aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Sodaofen durch dessen große Hitze ausgetrieben oder zum kleinen Theil daselbst an Kalk gebunden; so viel steht erfahrungsmäßig fest, daß man auch mit Sulfat, das 2 Proc. freie SO_3 enthält, sehr gute, von Sulfat und Sulfid fast freie, rohe Soda machen kann (siehe auch Davis, Chem. News 32, 174). Sehr saures Sulfat wird natürlich auch schlecht sein, theils durch Bildung von Gyps, der theilweise unreducirt bleiben kann und später beim Auslaugen Natriumsulfat zurückbildet, theils bei Verdampfungspfannen mit Oberfeuer durch Bildung von Sulfat oder Chlorid in den Pfannen vermittelst der aus dem Sulfat entweichenden Säuredämpfe.

Sulfat, bei dessen Herstellung viel Bisulfat von der Salpetersäurefabrikation oder gar Rückstand von der Salzsäurefabrikation in Cylindern angewendet worden ist, giebt nicht leicht gute Soda; vermuthlich weil eben solches Sulfat selten so gleichmäßig als das aus Salz gemachte ist. Doch kenne ich einige Fabriken, die viel Bisulfat verwenden und dabei doch ausgezeichnete Soda machen; in diesen wird aber das Bisulfat vorher fein gemahlen.

Es ist eine feststehende Erfahrung, daß ganz frisches Sulfat, sowie es aus dem Calcinirofen kommt, nicht so gute Soda giebt wie solches, das einige Zeit

lang gelegen hat. Schon äußerlich bemerkt man einen Unterschied; während das frische Sulfat doch immer mehr oder weniger Knollen und sonstige Unregelmäßigkeiten zeigt, sieht dasjenige, welches in einem großen Haufen einige Zeit gelegen hat, ganz feinkörnig und gleichmäßig aus. Aller Wahrscheinlichkeit nach geht, wenn das Sulfat in größeren Haufen zusammenliegt, wobei es seine Hitze sehr lange beibehält, noch eine nachträgliche Aufschließung des unzersetzten Kochsalzes mit der überschüssigen Schwefelsäure vor sich, welche die Qualität des Sulfats verbessert; die Anziehung von etwas Feuchtigkeit aus der Luft, welche das Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$, in Natriumbisulfat, $NaHSO_4$, umwandelt, wird dabei sehr günstig wirken.

Die in mehreren Büchern zu findende Angabe, daß man öfters absichtlich Kochsalz im Sulfat lasse, wenn man doch schwächere Soda erhalten wolle, kann sich nur auf die Kindheit und die rohesten Verhältnisse der Sodafabrikation beziehen. Schon längst macht man die Soda immer so stark, wie man kann, und versetzt sie nachträglich mit etwaigen Verdünnungsmitteln, wenn etwas der Art verlangt wird.

2. Calciumcarbonat.

Der kohlensaure Kalk wird sowohl als Kalkstein wie als Kreide angewendet und ist natürlich um so besser, je reiner er ist. Sand, Thon, Eisen &c., welche in unreinen Sorten enthalten sind, wirken nachtheilig durch Bildung von natronhaltigen Doppelsilicaten, die in dem unlöslichen Rückstande verbleiben und Verlust an Soda herbeiführen. Besonders schädlich sind auch größere Quantitäten von Magnesia, weshalb dolomitische Kalksteine unbrauchbar sind. Ganz unschädlich sind organische Substanzen bituminöser Art, durch welche viele Kalksteine blau bis selbst schwarz gefärbt werden, da diese beim Schmelzen wie Kohle wirken.

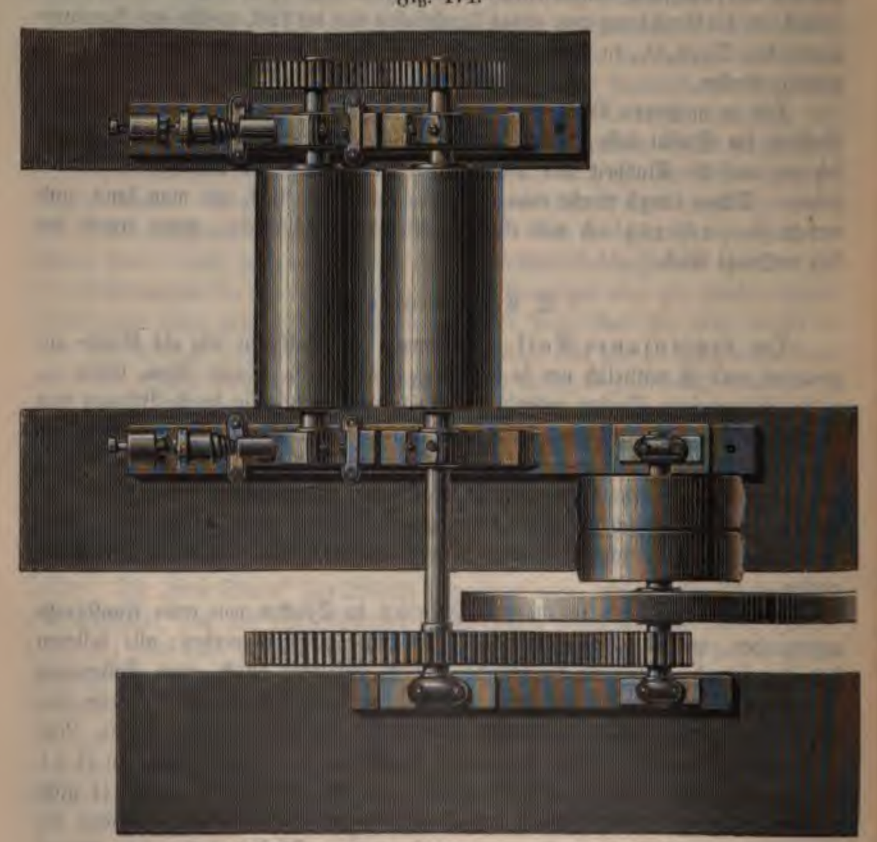
Die Kreide wird in manchen Fabriken in Stücken von etwa Faustgröße angewendet, wie sie durch Zerschlagen von Hand geliefert werden; alle besseren Fabriken jedoch zerkleinern die Kreide gröblich entweder durch einen Kollergang oder ein Walzwerk; denn es steht fest, daß man mit ungemahlener Kreide eine um 2 bis 3 Proc. Na_2CO_3, schwächere Soda als mit gemahlener bekommt. Nur bei den rotirenden Sodaöfen wendet man die Kreide in ganzen Blöcken an (s. u.). Ein feines Mahlen ist jedoch nicht nöthig, nur ein Zermalmen, wobei es nicht darauf ankommt, wenn Stücke von Nußgröße mit dabei bleiben. Wenn die Kreide sehr feucht ist, so muß man wenigstens einen Theil derselben (ein Viertel bis ein Drittel, manchmal selbst die Hälfte) trocknen und der übrigen beim Mahlen zusetzen, weil sonst das Ganze zu einem zähen Brei zerquetscht wird, welcher schlimmer wirkt als ganz ungemahlene Kreide. Das Trocknen geschieht am besten durch irgend ein abgehendes Feuer; sonst wendet man dazu ein billiges Brennmaterial, z. B. die aus den Aschenfällen der Schmelzöfen kommenden, von Schlacken befreiten, Steinkohlenreste an. Die hierzu dienenden Oefen können beliebige Gestalt haben; recht gut eignet sich eine Form, wobei der Feuerraum unter dem Raume für die Kreide liegt, getrennt von ihm durch ein durchbrochenes Gewölbe; der obere Rand ist etwa 3 m breit und 2 m lang und in einer Höhe von 2 m

mit einem Gewölbe überspannt; der Rauch geht entweder direct ins Freie oder von der Gewölbehöhe durch einen Canal in den Schornstein.

Ein Walzwerk, wie es zum Zerquetschen der Kreide dient, ist in Fig. 174 abgebildet.

Fig. 175 zeigt einen von unten betriebenen Kollergang für den gleichen Zweck.

Fig. 174.



Bei Anwendung von feuchter Kreide muß man natürlich auf deren wechselnden Wassergehalt Rücksicht nehmen, wenn man die Sodamischung macht. Durchschnittlich kann man annehmen, daß die am Tyne gebrauchte Kreide 20 Proc. Wasser enthält, und die später angegebenen Mischungen beziehen sich auf Kreide in diesem Zustande.

Die englischen Fabriken bei Newcastle am Tyne arbeiteten früher sämmtlich und noch jetzt größtentheils mit dieser sogenannten „Londoner" Kreide, d. h. einer sehr weichen, weißen, oft sehr reinen Kreide, die man an mehreren Orten an der Themse unterhalb London, z. B. zu Greenhithe und Northfleet, bricht und die

von den vom Tyne herkommenden Kohlenschiffen als Ballast mit nach dem Tyne zurückgenommen wird; sie wird aus diesem Grunde meist nur zum Ankaufspreis, manchmal darunter, nur bei großer Seltenheit nach anhaltend stürmischem Wetter bedeutend darüber, an die Fabriken geliefert, deren Werften fast sämmtlich so gelegen sind, daß die Kohlenschiffe unmittelbar unter einem Dampfkrahn ausladen können. Neuerdings ist die Londoner Kreide bedeutend theurer geworden, theils wegen der Vergrößerung und Vermehrung der consumirenden Fabriken, theils wegen der zunehmenden Verdrängung der Segelschiffe durch Dampfer, welche nur Wasserballast brauchen, und mehrere der Fabriken sind deshalb nothgedrungener Weise zum Kalkstein übergegangen, wobei sie theurer und schlechter fahren [1]).

Die Kreide in Stücken (Block-chalk) ist bei weitem reiner als die nuß- bis apfelgroßen Stücke (cobbles) oder der Grus (small chalk) und wird für Sodafabriken allgemein vorgezogen.

Fig. 175.



Da wo man keine Kreide haben kann, wendet man Kalkstein an; dieser muß aber, seiner größeren Härte wegen, gut zerkleinert werden, etwa bis Erbsen- oder Bohnengröße. Man kann dies mit beliebigen Maschinen, Stampfwerken, Quetschwalzen, Kollermühlen, thun; den Fabrikanten in Lancashire wird der

[1]) Die Angabe in Stohmann-Kerl's techn. Chemie (3. Aufl., 5, 331), daß die Fabriken am Tyne eine ganz weiße Kreide verwenden, welche die Kohlenschiffe von Nordfrankreich mitbringen und unentgeltlich auf den Fabrikhof liefern, ist irrthümlich. Das nordfranzösische Material (French cliff) ist eine ganz harte, kalksteinähnliche Kreide, welche zur Sodafabrikation nur nach ganz feinem Mahlen tauglich ist, aber dazu wenigstens schon seit vielen Jahre am Tyne nie angewendet wird, weil sie viel zu theuer ist und durch das feine Mahlen noch theurer werden würde. Sie dient nur zur Chlorkalkbereitung. Davon, daß diese oder auch nur die viel billigere Londoner Kreide je den Fabrikanten unentgeltlich geliefert würde, geschweige denn bis auf den Fabrikhof, hat der Verfasser nie etwas gehört! Der Mittelpreis der Londoner Kreide am Krahn ist etwa 2,50 Mk., der der Kreide von Rouen 6 Mk. pro Tonne, wobei der Fabrikant das Ausladen und, wenn das Schiff nicht direct herankommen kann, auch den Lichter bezahlen muß.

Kalkstein schon fertig zerkleinert in Eisenbahnwagen zu etwa 6 Mk. die Tonne auf den Fabrikhof geliefert. Der beste Kalkstein, der auch für Chlorkalk sich am besten eignet, kommt von Buxton in Derbyshire; andere Sorten von Cheshire, Wales und Irland. Man sollte annehmen, daß der harte Kalkstein sehr fein gemahlen werden müsse, um der weichen gemahlenen Kreide an Wirksamkeit im Sodaofen gleichzukommen; dies ist aber nicht der Fall, und der nur gröblich gepulverte Kalkstein, welcher in Lancashire gebraucht wird, verarbeitet sich in der That viel leichter als die weiche Kreide von London im Sodaofen; die Rohsoda schmilzt im ersteren Falle viel früher als im letzteren.

Nach Schwarzenberg eignen sich besonders Süßwasserkalke zur Sodaschmelzung und sollen ferner manche Fabriken den Kalk brennen und zu Pulver löschen, was wohl jetzt überall abgekommen ist. Am Oberrhein wendet man Bergkalk mit 96 Proc. $CaCO_3$ an.

Analysen von Kalkstein und Kreide für die Sodafabrikation.

	I. Clapham	II.	III. Davis	IV.
	Londoner Kreide	Kalkstein von Buxton	Kalkstein von Minerva	Kalkstein von Ruthin
Calciumcarbonat	78,000	99,372	98,298	98,370
Magnesiumcarbonat . . .	Spur	0,116	0,756	0,756
Eisenoxyd (resp. Ferrocarbonat)	0,200	0,187	0,348	0,252
Manganoxyd	0,150	0,013	0,022	0,026
Calciumphosphat	0,119	Spur	Spur	Spur
Calciumsulfat	0,224	—	—	—
Calciumsilicat.	0,325	—	—	—
Natriumchlorid	0,163	—	—	—
Thonerde	0,220	0,123	0,145	0,135
Kieselsäure	0,600	0,106	0,442	0,398
Wasser.	20,600	—	—	—
Organische Substanzen . .	—	Spur	Spur	Spur
	100,621	99,917	100,011	99,937

I. Aus Richardson und Watt's Chemical Technology **3**, 235; II. bis IV. aus Chem. News **32**, 175; beziehen sich nur auf ausgelesene Stücke; das wirklich in den Fabriken angewendete Material ist viel weniger rein.

Eine sehr wichtige Rolle zum Ersatze von Kalkstein spielt in den Fabriken von kaustischer Soda der wesentlich aus Calciumcarbonat bestehende Schlamm vom Kaustischmachen der Sodalaugen. Wir können auf dieses Material erst im 15. Capitel eingehen und wollen hier nur bemerken, daß die Mehrzahl der Fabriken es wohl nur zum theilweisen Ersatze des natürlichen Kalksteins

brauchen, manche jedoch, wie ich beobachten konnte, ihre Sodaschmelzen ganz ausschließlich mit solchem Kalkschlamm ausführen.

Ein weiteres in Betracht kommendes Material ist der Rückstand von der Entschwefelung des Auslangerückstandes der Leblanc-Sodaschmelze. Selbst der nach den älteren Verfahren von Schaffner und Mond nur theilweise entschwefelte Sodarückstand, der eine Menge von Calciumsulfat enthält, ist noch verwendbar, doch nur in mäßigem Umfange. In Außig z. B. wurden nach meinen früheren Beobachtungen 15 Proc. des Kalksteins durch dieses Material ersetzt, dessen Gyps dabei in Schwefelcalcium übergeht und dadurch unschädlich wird. Weit mehr Hoffnung durfte man in dieser Beziehung von dem durch das Claus-Chance'sche Verfahren (vergl. das 16. Capitel) völlig entschwefelten, also ganz in $CaCO_3$ umgewandelten Sodarückstand erwarten, der nicht nur in chemischer Beziehung keine wesentlichen Bedenken darbietet, sondern durch seine feinpulverige Beschaffenheit sogar großen Vortheil für die Reaction im Schmelzofen gewähren sollte. Aber diesem Vortheil scheint doch als Nachtheil eine zu poröse Beschaffenheit und dadurch schwierige Schmelzbarkeit der Masse im Ofen entgegen zu stehen, was die Anwendbarkeit dieses Materials sehr beeinträchtigt.

Gefälltes Calciumcarbonat von der Schwefelregeneration aus Sodarückstand nach Schaffner und Helbig (16. Cap.) wurde von Chance u. A. im Großen zur Sodaschmelze angewendet; die damit gewonnenen Erfahrungen sind von ihm selbst, von Brock und von Hurter ausführlich beschrieben worden (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 207 et 211), mit Analysen des Schlammes und der beim Schmelzen damit gewonnenen Producte. Da das Schaffner-Helbig'sche Verfahren auch bei Chance, wo es allein im Großen zur Anwendung gekommen war, längst nicht mehr arbeitet, so hätte eine ausführlichere Besprechung des erwähnten Materials keinen Zweck; doch sei angeführt, daß sein hoher Wassergehalt (36 bis 50 Proc.) der Verwendung im Sodaofen sehr hinderlich und sein Werth schon deshalb sehr gering war; der Chlorgehalt desselben war ebenfalls störend, hätte jedoch jedenfalls entfernt werden können. Die Schmelzen nehmen erheblich mehr Zeit in Anspruch als mit Kalkstein, wohl theils wegen des Wassergehaltes, theils wegen der schlechten Wärmeleitung und des trockenen Materials.

3. Kohle.

Die Qualität der Kohlen, welche zur Sodamischung gebraucht werden, ist ebenfalls von sehr großer Wichtigkeit; was aber die beste Kohle für diesen Zweck sei, darüber trifft man sehr widersprechende Ansichten sowohl in den Büchern, als in der Praxis. Nur darüber sind Alle einig, daß eine gute Mischungskohle so wenig Asche als möglich enthalten solle; aber manche geben einer bituminösen, andere einer mehr anthracitähnlichen Kohle den Vorzug. In Hofmann's Report by the Juries von 1862 wird auf derselben Seite 21 bituminöse Kohle verlangt und einige Zeilen später eine anthracitähnliche Kohle mit 80 Proc. Koks und 4 bis 9 Proc. Asche einer solchen Kohle vorgezogen, welche nur 60 Proc. Koks und 10 bis 15 Proc. Asche giebt; wenige Zeilen weiter

wird aber als allgemein für England („generally“) angegeben, daß die Mischungskohle weniger als 5 Proc. Asche enthalte. Nach der Ansicht vieler praktischen Fabrikanten ist eine anthracitähnliche, also magere Kohle, weniger tauglich zur Sodamischung als eine fette; je mehr kokend eine Steinkohle ist, um so besser eignet sie sich für diesen Zweck; aber von den Koks-Kohlen sind wieder diejenigen selbstverständlich am besten, welche den größten Procentgehalt an Koks, abgesehen von der Asche, ergeben, da die bituminösen Bestandtheile meist viel schneller ausgetrieben und verbrannt werden, als sie eine Wirkung im Sodaofen ausüben können. Doch haben sie immerhin den Nutzen, die ganze Mischung zu durchdringen und die Reduction wenigstens einzuleiten, sowie auch die Kohle selbst aufzublähen und porös zu machen, was um so günstiger wirken kann, als die Masse im Sodaofen nie zum eigentlichen dünnen Flusse kommt und daher die große Oberfläche einer gut kokenden, sich aufblähenden Kohle viel günstigere Resultate geben wird, als die kleinere einer nicht kokenden anthracitähnlichen Kohle von bedeutend größerem Kohlenstoffgehalt. Andere, ebenso gewiegte Praktiker, ziehen nun im geraden Gegensatz zu den eben entwickelten Ansichten eine magere Mischungskohle den fetten Kohlen darum vor, weil die Schmelze im Ofen dabei nicht so heiß wird und der Proceß folglich langsamer und stetiger vor sich geht, so daß die Arbeiter Zeit haben, die Masse gut umzuarbeiten, ehe sie zu zäh wird und aus dem Ofen entfernt werden muß. Diese Fabrikanten prüfen ihre Mischungskohlen darauf, ob sie sich im Platintiegel recht langsam verkoken und einen recht hohen Procentgehalt an Koks, d. h. an fixem Rückstande geben. Reiner Koks selbst verhält sich nicht gut (s. u.).

Freilich darf der hohe Procentgehalt einer Kohle an Koks nicht durch einen hohen Aschengehalt verursacht werden. Die Steinkohlenasche, welche ja im Wesentlichen aus Silicaten des Aluminiums und Calciums und daneben aus Eisenoxyd (vom Pyrit) besteht, giebt zur Bildung von Natriumsilicat Veranlassung, das allerdings, soweit es löslich bleibt, so gut wie ganz denselben Werth wie das Natriumcarbonat für die meisten Zwecke hat, und auch bei den Analysen immer der „Grädigkeit“ der Soda zugerechnet wird, da man es beim Titriren mit dem kohlensauren und kaustischen Natron zugleich bestimmt. Daneben entstehen aber immer unlösliche Doppelsilicate, welche einen nicht unbedeutenden Theil des Natrons unverwerthbar machen; man erhält daher mit aschenreicher Kohle immer bedeutend weniger und schwächere Soda als mit aschenarmer Kohle. Dieser Gegenstand wird noch öfter berührt werden müssen.

Wo einer Sodafabrik keine gute, aschenarme Steinkohle zur Verfügung steht, kann sie sich in vielen Fällen gewiß durch nasse Aufbereitung („Waschen“) helfen, um Schiefer, Pyrit und dergleichen zu entfernen, wie dies für die Koksbereitung ja in großem Maßstabe an vielen Orten ausgeführt wird. Man wendet dazu gewöhnlich das Princip des Siebsetzens an, was jedenfalls viel billiger zu stehen kommen wird, als das von Hargreaves vorgeschlagene Verfahren (Polyt. Journ. **190**, 76; Wagner's Jahresb. f. 1868, S. 201), wonach man die Kohle in eine Lösung von Natriumsulfat oder Schwefelnatrium bringen soll, welche ein so hohes specifisches Gewicht besitzt, daß die Kohle in derselben schwimmt, während die schweren Verunreinigungen derselben sich zu Boden setzen. Die

deutschen Sodafabriken wenden meist gewaschene, daher sehr aschenarme Kohlen an (s. o.).

Man wird im Allgemeinen sagen können, daß eine Kohle sich zur Mischungskohle gut eignet, wenn sie bei einem niedrigen Aschengehalte (unter 10 Proc.) gut kokt und einen hohen Procentsatz an Koks (70 bis 80 Proc.), d. h. an fixem Rückstande, ergiebt.

Es ist aber nicht zu leugnen, daß die Analyse und das äußere Verhalten nicht vollkommenen Aufschluß über die Tauglichkeit einer Kohle zum Mischen geben; daß z. B. manche Kohlen mehr und bessere Soda geben als andere, deren analytische Daten bedeutend günstiger sind. Unter 7 Proc. hat übrigens der Verfasser den Aschengehalt von englischen Mischungskohlen nie gefunden, wenn man nicht etwa auserlesene Stücke, sondern Durchschnittsproben von vielen Centnern untersuchte. Am Rhein dagegen kann man gewaschenes Kohlenklein mit nur 5 Proc. Asche bekommen, was die Sodafabriken daselbst regelmäßig erhalten. Man zahlt gern für eine gute Mischungskohle bedeutend mehr als für eine schlechte, weil der Verlust an Menge und Stärke der Soda bei letzterer noch viel schlimmer ist. Einen Contract für Mischungskohle sollte man nie abschließen, ohne, nebst der Analyse, einen längeren Versuch in großem Maßstabe damit gemacht zu haben. Man wird schon bei den ersten Sodaschmelzen eine Idee davon bekommen, ob die Kohle gut oder schlecht ist; aber man muß etwa 8 oder 14 Tage damit arbeiten, um über das Ausbringen an Soda Aufschluß zu erhalten.

Die ursprüngliche Vorschrift von Leblanc lautete auf Holzkohle. Diese wird schon ihres Preises wegen unter gewöhnlichen Umständen nicht gebraucht, scheint sich aber sonst ihrer Porosität wegen sehr zu der Sodamischung zu eignen, denn auch bei den kokenden Steinkohlen ist wohl dieses einer der Hauptfactoren ihrer besseren Wirksamkeit [1]). Natürlich kann man Soda mit jedem anderen Reductionsmittel erhalten, wie Koks, Braunkohle, Torf, Sägespäne, Holz; aber aus praktischen Gründen sind die meisten dieser Materialien nicht mit Vortheil anwendbar, selbst wenn sie für gleichen Reductionswerth viel billiger zu stehen kommen, als aschenarme Steinkohle. Es müssen jedoch hier die Versuche erwähnt werden, welche Kolb angestellt hat (Ann. chim. phys. [4] 7, 218; Wagner's Jahresber. f. 1866, S. 146) und welche den oben ausgeführten von der Praxis allgemein angenommenen Ansichten in wichtigen Stücken widersprechen. Kolb kam zu dem Resultate, daß die Kohle nicht bloß durch ihren Kohlenstoff oder durch die beim Erhitzen zurückbleibenden Koks wirkt, sondern auch durch die Kohlenwasserstoffe, also durch ihre gesammte reducirende Fähigkeit, wie sie sich bei der Berthier'schen Probe mit Bleioxyd herausstellt und wobei je 34,5 g reducirtes Blei 1 g Kohlenstoff oder sein reducirendes Aequivalent an Wasserstoff (0,33 g) oder an Kohlenwasserstoffen darstellt. (Bekanntlich ist Berthier's Probe nicht nur aus theoretischen Rücksichten ungenau, sondern bei wasserstoffreichen Brenn-

---

[1]) Es ist mir wenigstens eine Fabrik bekannt, die mangels einer guten Schmelzkohle und in Folge der localen Billigkeit von Holzkohle ihre Soda mit letzterer schmilzt und recht gute Ergebnisse erzielt.

materialien auch schon darum, weil ein Theil der Kohlenwasserstoffe sich stets als solcher verflüchtigt und der oxydirenden Wirkung des Bleioxydes entgeht. D. Verf.) Kolb schmolz nämlich zwei Sodamischungen, welche nur durch ihren Gehalt an Kohle von einander abwichen. Bei der ersten derselben (J) ist vorausgesetzt, daß die Kohle nur durch ihren Kohlenstoff, bei der zweiten (M), daß sie durch alle ihre reducirenden Elemente, ausgedrückt in Kohlenstoff-Aequivalenten, wirke. Trotz der Verschiedenheit des Kohlenzusatzes geben beide Mischungen fast gleiche Resultate; nur ergab die Mischung J einen etwas größeren Gehalt an kaustischem Natron in der daraus gemachten Soda. Die Mischung wurde nach der Formel

$$3\,Na_2SO_4 + 4\,CaCO_3 + 18\,C$$

vorgenommen.

Mischung J:

Sulfat . . .	106	=	100 Na_2SO_4,
Kreide . . .	101	=	94 $CaCO_3$,
Kohle . . .	75,5	=	50,7 reinen Kohlenstoff.

Resultat:

Rohe Soda von 39° Decroizilles . .	169,4,
Sodasalz von 90° " . .	73,4.

Mischung M:

Glaubersalz	106	=	100 Na_2SO_4,
Kreide	101	=	94 $CaCO_3$,
Fette Steinkohle . . .	60,5	=	50,7 reducirend Elemente, ausgedrückt in Aequivalenten von C.

Resultat:

Rohe Soda von 41°	161,9,
Sodasalz von 89°	75,5.

(Diese Versuche von Kolb haben darum absolut keinen beweisenden Werth für die Praxis, weil er überhaupt dabei viel zu viel Kohle angewendet hat; schon bei der Mischung M ist mehr Kohle, als man bei guter Qualität derselben in der Praxis anwenden muß und darf, und es ist daher kein Wunder, daß die Mischung J, welche einen weiteren völlig unnöthigen Ueberschuß von Kohle enthielt, nicht mehr Sodasalz als die Mischung M liefern konnte.)

Kolb hat dann weitere Versuche angestellt, wobei er den Steinkohlen andere kohlenstoffhaltige Mineralien substituirte, und zwar arbeitete er hier nach einer anderen Formel, nämlich

$$3\,Na_2SO_4 + 4\,CaCO_3 + 13\,C$$

und wendete stets folgendes Mischungsverhältniß an:

100 Na_2SO_4 (als 106 Sulfat),
94 $CaCO_3$ (als 101 Kreide),
44 C (als dessen Aequivalent in verschiedenen Brennmaterialien).

Wenn er nun die 44 Kohlenstoff in dieser Mischung durch die folgenden Materialien repräsentirte, so erhielt er daraus die daneben stehenden Resultate.

57,2	Koks	gab	163	rohe	Soda	von	36° = 73,5	Sodasalz	von	83°
70	Holzkohle	„	165	„	„	„	40° = 78	„	„	84°
301	Sägespäne	„	159	„	„	„	38° = 80	„	„	76°
56	Kohlentheerpech	„	158	„	„	„	40° = 78	„	„	81°
166	Torf	„	164	„	„	„	39° = 75	„	„	85°

Es ist nun zwar ganz richtig, daß diese Verschiedenheiten nicht größer sind, als man im Großen bei verschiedenen Schmelzen mit einer und derselben Mischungskohle erhält, aber der Schluß, den Kolb aus seinen Versuchen zieht, daß es nämlich ganz gleichgültig sei, welche Art von Kohle oder kohlenhaltiger Substanz man anwende (nur eisenhaltige Kohle verwirft er), ist doch unberechtigt, und es ist unglaublich, daß es dem Director einer Sodafabrik je einfallen würde, seine Sodamischung mit Sägespänen, Torf und dergleichen zu machen, statt mit guter Steinkohle. Bei den Kolb'schen Versuchen ist zweierlei außer Acht gelassen, nämlich zunächst der Umstand, daß, wie schon oben angeführt, die Berthier'sche Probe bei wasserstoffreichen Brennmaterialien durchaus nicht die volle reducirende Kraft angiebt. Daher kommt es denn, daß er z. B. als Aequivalent von 44 reinem Kohlenstoff die enorme Quantität von 301 Sägespänen anwendet, welche doch, wenn man die mittlere Zusammensetzung des Holzes mit 50 C, 6 H und 40 O annimmt und 5 H auf die 40 O abzieht, noch immer 301 × 50 Proc. = 150,5 und 301 × 1 Proc. × 3 (für Wasserstoff) = 9, zusammen also 159,5, weniger 20 Proc. Feuchtigkeit, also 127,5 Kohlenstoff entsprechen sollten. Es kommt eben factisch darauf hinaus, daß doch nur derjenige Betrag der Sägespäne rc. wirkt, den sie beim Verkoken gegeben haben würden, und Kolb's eigene Versuche stimmen daher vollständig zu den oben ausgeführten Ansichten, widersprechen aber seinen Schlüssen entschieden. Zweitens sagt Kolb nichts darüber, was ihm natürlich sehr gut bekannt sein mußte, daß eine Sodaschmelze, die ausschließlich mit Koks auf der einen Seite oder mit Sägespänen und Torf auf der anderen Seite dargestellt worden ist, sich eben aus praktischen Gründen im Ofen nicht gut durcharbeiten läßt und ganz abnorme Qualität zeigt; nur bei speciellen unter seiner persönlichen Aufsicht und mit ganz besonderer Sorgfalt angestellten Versuchen konnten jedenfalls die angegebenen Resultate erreicht werden, wobei auch noch nicht gesagt ist, mit welchen Kosten für Arbeit, Brennmaterial rc. und in wie viel längerer Zeit als bei Steinkohlen. Dasselbe gilt schon bei Steinkohlen verschiedener Qualität, wenn sie auch gleiche reducirende Wirkung auf Bleioxyd haben (vergl. S. 419).

Braunkohle wird allerdings in manchen Fällen mit Vortheil zur Sodamischung verwendet, und es ist ja auch gar in chemischer Hinsicht kein Grund vorhanden, warum dies nicht geschehen sollte, so lange eben die Braunkohle die erste Bedingung jeder Mischungskohle erfüllt, nämlich arm an fixen Bestandtheilen ist. Erdige Braunkohle wird also hier nicht anwendbar sein, wohl aber die sogenannte Pechkohle und andere reine Varietäten. Wenn eine Braunkohle sich gut für Gasbereitung eignet, so wird sie auch gut zur Sodamischung sein, immer einen geringen

Aschengehalt vorausgesetzt. So wird z. B. in Außig die nordböhmische Braunkohle mit nur 6 bis 7 Proc. Aschengehalt sowohl zur Darstellung des Leuchtgases für die Fabrik und die Stadt Außig, als zur Sodamischung verwendet; und selbst die aus den Gasretorten kommenden Koks werden nach gehöriger Zerkleinerung statt eines Theiles frischer Mischungskohle angewendet. (Als Hauptmaterial für Reduction bei der Schmelze empfiehlt sich Koks nicht; s. u.)

Zu beachten ist übrigens der Stickstoffgehalt der Kohle, der von $1/2$ Proc. bis 1,75 Proc. variirt und zum Theil eine schädliche Wirkung ausübt. Bei Anwendung von stickstoffreicher Mischungskohle bemerkt man gewöhnlich einen starken Geruch nach Ammoniak, wenn die Schmelze aus dem Ofen gezogen wird, und namentlich noch längere Zeit, wenn sie an der feuchten Luft stehen bleibt und erkaltet. Ein großer Theil des Stickstoffs wird unter dem Einfluß der Hitze und des Kalkes schon im Sodaofen selbst in Ammoniak übergehen und dieses in Verbindung mit der schwefligen Säure und Schwefelsäure der Feuergase als weiße Wolken aus dem Schornstein entweichen. Ein anderer Theil des Stickstoffs wird unter dem Einflusse der Alkalien und des Kohlenstoffs in Cyannatrium übergehen, von dem ein Theil später durch die oxydirende Wirkung der Flamme in cyansaures Salz übergeht. Dieses letztere ist es augenscheinlich, welches die Ammoniakentwickelung der Sodabrode noch längere Zeit hindurch fortsetzt, indem durch Mitwirkung der Feuchtigkeit die folgende bekannte Reaction vor sich geht:

$$CONNa + 2H_2O = CO(OH)(ONa) + NH_3.$$

Das cyansaure Natrium schadet daher weniger; dagegen muß das Cyannatrium beim Auslaugen der Schmelze, ganz wie in der Blutlaugensalzfabrikation, durch fein vertheiltes Schwefeleisen, ja schon durch das Eisen der Gefäße, in Ferrocyannatrium übergehen, welches nachher einen sehr störenden Eisengehalt in die Soda bringt; beim Calciniren entsteht daraus Eisenoxyd, das die Soda mißfarbig macht. Auch Rhodankalium kommt aus ähnlichen Ursachen in die Schmelze (vergl. Scheurer-Kestner, Compt. rend., 20. Juni 1870).

Wenn man nach der Leblanc'schen Methode Potasche aus Kaliumsulfat mit sehr stickstoffreicher Kohle macht, so lohnt sogar die Gewinnung des auf obige Weise entstehenden Ferrocyankaliums; in der Sodafabrikation ist jedoch eine solche Verwerthung nur ganz ausnahmsweise erreicht worden, trotz mehrfacher Versuche, da die Löslichkeitsverhältnisse des Ferrocyannatriums und Natriumcarbonats eben nicht, wie bei den entsprechenden Kalisalzen, eine Trennung durch Krystallisation gestatten [1]) (s. u.). Es ist mithin unter sonst gleichen Umständen eine weniger stickstoffhaltige Mischungskohle einer stickstoffreicheren stets vorzuziehen; noch besser sind fast oder ganz stickstofffreie Materialien, wie Holzkohlen, Steinkohlentheerpech und dergl., deren Preis aber ihre Anwendung selten erlaubt. Man wird begreifen, daß ein „gut gefeuerter" Ball jedenfalls weniger Cyannatrium als ein zu wenig erhitzter enthalten wird, weil eben dabei schon viel Cyanat entstanden

[1]) Weldon berichtet über einen Fall, wo in einer Sodafabrik Ferrocyannatrium durch Anwendung sehr stickstoffreicher Kohle in so reichlicher Weise gebildet wurde, daß seine Gewinnung lohnend erschien; doch wurde auch hier augenscheinlich, nach dem Berichte, die Qualität der ausgesoggten Soda ungünstig beeinflußt (Chem. News 38, 177).

ist. Weldon (Chem. News 38, 137; auch Polyt. Journ. 231, 239) hat durch eine ganze Anzahl von Daten erwiesen, daß die Bildung von Cyanverbindungen und Schwefelcyanverbindungen gerade in solchen Fällen reichlicher zu bemerken ist, wo die Temperatur niedriger ist; also z. B. wenn man statt Kalksteins nassen Kausticirungsschlamm anwendet; bei rotirenden Oefen überhaupt, deren Hitze meist geringer ist, als diejenige der Handöfen, dann aber namentlich in speciellen Fällen, wo sie noch weniger heiß als gewöhnlich gingen (z. B. bei Gasfeuerung); ferner auch bei der englischen Arbeit im Gegensatz zu der französischen, welche die Beschickungen länger im Ofen läßt und so fort. Wir kommen auf diesen Gegenstand später zurück.

Jahne (Polyt. Journ. 273, 571) versuchte, in der allerdings nicht zutreffenden Voraussetzung, daß Koks so gut wie stickstofffrei sei, Sodaschmelzen mit Koksabfällen zu machen. In der That wurde dadurch der Cyangehalt der Schmelze verringert und dadurch indirect der Eisengehalt der Laugen von 0,029 auf 0,016 Proc. Fe herabgemindert, bei gutem Koks sogar auf 0,0036 Proc. Aber abgesehen von dem höheren Preise des Koks, mußte das Verfahren schon darum aufgegeben werden, weil die Schmelze dabei wesentlich längere Zeit als mit Kohlen erfordert, augenscheinlich wegen der großen Dichte und mangelnden Porosität des Reductionsmaterials. Dies stimmt zu den früher gemachten Angaben über diesen Gegenstand.

Häufig wird ein sehr großer Werth darauf gelegt, daß die Mischungskohle so wenig Schwefeleisen als möglich enthalten solle; die Praktiker stimmen aber darin überein, daß dieser Bestandtheil in mäßigen Grenzen, so wie er gewöhnlich vorkommt, sehr wenig Schaden thut; bis 1,5 Proc. Schwefel kann noch in einer sehr guten Mischungskohle vorkommen.

Analysen von guten Mischungskohlen.

Nach Richardson (Kohle aus Newcastle-on-Tyne).

Kohlenstoff	74,34	Uebertrag	90,88
Wasserstoff	4,96	Schwefel	1,39
Stickstoff	1,42	Asche	7,33
Sauerstoff	10,16		100,00
	90,88		

Nach Davis (a. a. O.). Kohle von Lancashire.

Verbrennliche Substanz	88,590	dabei Kohlenstoff	70,122
		Stickstoff	0,286
„Flüchtiger" Schwefel	1,387		
Kieselsäure	4,936		
Thonerde	2,575		
Eisenoxyd	1,511	Total-Aschengehalt	10,000
Kalk	0,700	Total-Schwefel	1,432
Magnesia	0,052		
Schwefelsäure (SO_3)	0,243		
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,006		
	100,000		

Pattinson (Transact. Newcastle Chem. Soc. 4, 138) giebt Analysen von besseren (1 bis 6) und schlechteren (7 bis 9) Mischungskohlen der Fabriken bei Newcastle am Tyne:

Nr.	Koks (abzüglich der Asche)	Bituminöse Substanz	Flüchtiger Schwefel	Schwefel in Asche	Total-Schwefel	Asche	Wasser
1	61,19	27,35	1,47	0,18	1,65	8,32	1,67
2	63,11	25,60	1,38	0,32	1,70	8.76	1,15
3	64,09	25,90	1,06	0,22	1,28	7,94	1,01
4	68,01	25,27	0,78	0,11	0,89	4,80	1,14
5	66,51	25,83	0,69	0,15	0,84	5,90	1,07
6	66,45	25,72	0,59	0,12	0,71	6,18	1,06
7	58,51	25,88	1,65	0,30	1,95	12,56	1,39
8	56,00	27,26	0,68	0,46	1,14	14,42	1,64
9	58,80	26,20	0,76	0,52	1,28	12,88	1,36

(In der auf Pattinson's Vortrag folgenden Discussion wurde von dem Leiter einer der größten dortigen Sodafabriken bemerkt, daß Kohlen mit nur 4 oder 5 Proc. Asche, wie die obigen Nr. 4 und 5, nur höchst ausnahmsweise in der Praxis daselbst vorkämen.)

Aschenanalysen von Mischungskohlen aus Lancashire (Davis a. a. O.).

	A	B
Kieselsäure	49,36	48,74
Thonerde	26,86	22,79
Eisenoxyd	14,00	18,76
Kalk	7,07	5,43
Magnesia	0,48	0,99
Schwefelsäure (SO_3)	1,12	2,74
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,11	0,05
	99,00	99,50

Die Steinkohle wird in allen Fällen, wo es angeht, als Kleinkohle (Grus) angewendet, welche viel billiger als Stückkohle ist, namentlich in der Nachbarschaft von Kohlengruben, wo die für beide gleiche Fracht den Preisunterschied noch nicht verhältnißmäßig geringer gemacht hat; dies ist freilich bei größerer Entfernung der Fall. Wenn eine Fabrik ihre Mischungskohle von großer Entfernung her beziehen muß, wo dann die Fracht manchmal den Preis der Kohle selbst an der Grube erheblich übersteigt, so kann es sich freilich lohnen, sie als Stückkohle zu beziehen, weil diese fast immer bedeutend weniger aschenreich als Kleinkohle ist. Man muß aber alsdann die Stückkohle wenigstens gröblich zerkleinern; gegenüber der oft gehörten Ansicht, daß ein grobes Korn der Mischungskohlen nicht schädlich, sondern gerade zur Erzielung poröserer Schmelzen nöthig

sei, muß man aus der Praxis anführen, daß bei gleicher Beschaffenheit in Bezug auf Aschen- und Kohlenstoffgehalt ɔc. eine Kohle um so besser wirkt, je feiner zertheilt sie ist; man wird also von einer feiner gepulverten Kohle bedeutend weniger brauchen, als von derselben Kohle in nuß- oder apfelgroßen Stücken. Dem Verfasser sind ganz ausgezeichnete Resultate mit der feinsten Staubkohle („duff" im Englischen) bekannt. Die Porosität der rohen Soda soll gar nicht durch darin bleibende Kohlenstückchen erlangt werden, sondern auf anderem Wege, und zudem ist ja doch die Mischungskohle meist mehr oder weniger backend, so daß das feine Pulver sich wieder vereinigen wird, aber in der Weise, daß es Sulfat und Kreidetheilchen einschließt und chemisch auf sie einwirken kann.

Mischung und Zerkleinerung. Wo man nicht gerade Stückkohle anwendet, also in der großen Mehrzahl der Fälle, wird freilich die Kohle wohl selten für sich gemahlen, sondern nur allenfalls durch einen Durchwurf von den gröberen Stücken befreit. Auch werden die Materialien zur Sodamischung meist nicht besonders mit einander gemengt, sondern je ein Schubkarren mit (gewogenem) Sulfat, gepochtem Kalkstein, resp. zermalmter oder auch bloß mit Hacken zerschlagener Kreide, und Kleinkohle vor den Ofen gestürzt, und beim Einschaufeln nur durch diese Operation selbst mit einander gemengt. Dabei stürzt man am besten zuerst den Karren mit dem Kalkstein (Kreide), dann den mit Kohlen, und zuletzt den mit dem Sulfat; letzteres ist bei Weitem das werthvollste der drei Materialien, und es geht dadurch weniger davon verloren; auch kommt es dann beim Einschaufeln mehr auf den Boden des Flammofens zu liegen, und die darüber liegende Kohle und Kreide verhindern sein mechanisches Wegführen durch den Zug. In größeren Fabriken wird die Beschickung gewöhnlich, um Zeit und Abkühlung des Ofens zu ersparen, durch einen Fülltrichter von der Decke des Ofens aus auf einmal eingestürzt, was freilich eine darüber hinlaufende Eisenbahn voraussetzt; in diesem Falle kommt dann das Sulfat in den Trichter zu unterst. Man harkt dann nur mit einer Eisenkrücke die Materialien grob durch einander, mehr eigentlich, um sie auf der Ofensohle gleichmäßiger auszubreiten, als um sie zu mischen; das letztere folgt erst in einem späteren Stadium der Arbeit.

Es ist aber doch räthlich, sich nicht mit der eben beschriebenen, ganz oberflächlichen Mischung zu begnügen; man wird bald finden, daß eine bessere Ausbeute folgt, wenn man die Materialien besser zerkleinert und mischt. Am einfachsten und billigsten geschieht dieses, wenn man sie nach einander in einen Fülltrichter stürzt, unter dem ein Paar cannelirte Walzen angebracht sind, z. B. wie sie in Fig. 174 auf S. 414 angegeben sind. Dann braucht auch die Kreide nicht besonders gemahlen zu werden, sondern man kann sie in Stücken mit einstürzen, da sie ja doch mit den anderen Materialien zusammen zermalmt wird, und man erspart es ferner, einen Theil der Kreide zu trocknen, weil ihre überflüssige Feuchtigkeit hinreichend von dem Sulfat aufgesaugt wird, und das Ganze zusammen sich sehr gut zwischen den Walzen pulvert. Die rationellste Einrichtung ist die, wobei die abgewogenen, gemischten und zerkleinerten Materialien für jede Schmelze von den Quetschwalzen hinunter durch einen Rost (um die gröbsten Theile zurückzuhalten und zurück unter die Walzen zu bringen) gleich in die eisernen Hunde fallen, aus denen sie in die Fülltrichter der Sodaöfen gestürzt werden; man hebt die Hunde

dann auf die Höhe des Ofens durch ein hydraulisches Hebewerk. Oder die zerkleinerten Materialien fallen durch den Rost in eine kleine Grube, aus der sie durch ein Paternosterwerk auf die Ofenhöhe gehoben, und dort in die Hunde gestürzt werden.

Bei rotirenden Sodaöfen ist eine Zerkleinerung der Kreide nie nöthig oder auch nur wünschenswerth; man wendet sie absichtlich feucht an, wo dann, wenn sie in den weißglühenden Ofen gestürzt wird, die plötzliche Verdampfung des Wassers die Stücke explosionsartig zerreißt und zu feinem Pulver zertheilt. Dagegen muß man für diese Oefen die groben Knollen und geschmolzenen Stücke aus dem Sulfat aushalten, was man entweder dadurch erreicht, daß man dieses durch ein Quetschwerk passiren läßt, oder dadurch, daß man es gleich durch einen Durchwurf in das Magazin stürzt und die oben bleibenden Stücke für sich mahlt; das aus den mechanischen Sulfatöfen stammende Sulfat ist an sich feinkörnig genug.

Das Verhältniß, in dem die drei Materialien mit einander gemischt werden, weicht in verschiedenen Ländern und selbst in benachbarten Fabriken sehr von einander ab. Ein großer Theil der aus den Veröffentlichungen oder aus Privatnotizen hervorgehenden Verschiedenheiten ist freilich auf Rechnung davon zu setzen, daß die Materialien nicht gleich sind, daß z. B. von Kreide mit 20 Proc. Wasser selbstverständlich mehr gebraucht wird, als von so gut wie ganz trockenem Kalkstein. Wenn man dies berücksichtigt, so findet man, daß im Großen und Ganzen keine sehr große Verschiedenheit in dem Verhältniß zwischen Natriumsulfat und Calciumcarbonat obwaltet; die Praxis hat schon längst erkannt, was Scheurer-Kestner später genau nachwies, daß man nicht mehr von dem letzteren anwenden dürfe, als eben nöthig, um volle Zersetzung hervorzurufen. Dagegen sind allerdings die Abweichungen in dem Kohlenzusatze zu bedeutend, als daß man sie nur auf Verschiedenheiten in der Qualität der angewendeten Kohlen zurückführen könnte. Namentlich braucht man in den französischen Fabriken durchgängig viel weniger Mischungskohle als in den englischen; die deutschen stehen etwa in der Mitte.

Leblanc hatte folgendes Verhältniß für die Sodamischung aufgestellt:

100 calcinirtes Glaubersalz,
100 Kreide,
50 Holzkohle,

und man muß sagen, daß für Handöfen in den meisten Fällen die Durchschnittsmischung keine wesentlich andere als die Leblanc'sche ist. Die Normalmischung von Kolb ist z. B.

100 reines Natriumsulfat (= 106 käuflichem),
94 „ Calciumcarbonat (= 101 Kreide),
44 reiner Kohlenstoff (= 52,5 fetter Steinkohle).

Scheurer-Kestner (Répert. chim. appl. 1862, p. 231; Wagner's Jahresb. f. 1863, S. 234) giebt folgende Tabelle über die Mischungsverhältnisse von zehn verschiedenen Fabriken:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sulfat	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide	107,7	110	103	97,5	115	121	115	93,6	100	90,2
Kohle	73	50	61,7	55,6	35	46,6	68	40,4	40,3	42,1

Andere publicirte Mischungen sind folgende (sämmtlich auf 100 Sulfat berechnet):

	1	2	3	4	5	6	7	8
Sulfat	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide oder Kalkstein	115	121	115	100	97,5	107,7	100-108	110-120
Kohle	30-35	46,6	68	75	55-59	73	66	50

	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Sulfat	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide oder Kalkstein	103	125	115	138	106	100	117	110	107
Kohle	61,7	45	53	70	62,5	56,5-65	64	60	40

Nr. 1, 2 und 3 nach Stohmann-Kerl's techn. Chemie 3. Aufl., 5, 334, als Mischungen deutscher Fabriken; Nr. 4 und 5 ebenda als in England angewendete Mischung; Nr. 6 und 7 nach Muspratt; Nr. 8 nach Ure; Nr. 9 nach Brown; Nr. 10 bis 15 aus Richardson und Watt's Chemical Technology vol. III, 234; Nr. 10 als Mischung einer französischen Sodafabrik für Krystallsoda; Nr. 11 als Mischung derselben für Seifensiederei; Nr. 12 als Mischung einer großen Fabrik in Lancashire, wobei der Kalk als „gelöschter" angegeben ist; Nr. 13 ditto, aber „Aetzkalk" zu verstehen (?); Nr. 14 und 15 als am Tyne gebräuchliche Mischungen; Nr. 16 nach Davis (Chem. News. **32**, 176); Nr. 17 nach F. Fischer (Berl. Ber. **9**, 1559); die Kohle hat 9 Proc. Asche.

Vom Verfasser selbst beobachtete (Nr. 1 von ihm selbst angewendete) Mischungen:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Sulfat	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide oder Kalkstein	112,5-120	105	95	104	220	103	100	100
Kohle	46-52	53	56	60	67	60	45	32,7

	9	10	11
Sulfat	100	100	100
Kreide oder Kalkstein	100	104	101-102
Kohle	34,8-36	36	39

Nr. 1 eigene Arbeit; die Kreide variirend je nach Feuchtigkeit (10 bis 20 Proc.), die Kohle nach Qualität. Nr. 2 Mischung von Tennant in Glasgow (1864) für calcinirte Soda; Nr. 3 ditto für Krystallsoda; Kalkstein trocken; Nr. 4 große Fabrik in Lancashire, trockener Kalkstein; Nr. 5 kleinere Fabrik daselbst, der Kalk als nasser Schlamm vom Kausticiren von Soda mit ca. 50 Proc. CaO. Nr. 6 große Fabrik am Tyne; Kreide getrocknet, hält noch 3 bis 4 Proc. Wasser. Nr. 7 rheinische Fabriken 1878; Nr. 8 französische Fabrik (1878), Soda für Bleicher bestimmt; Nr. 9 dieselbe Fabrik, für gewöhnliches Sodasalz; Nr. 10 französische Fabrik, welche speciell auf weißes kaustisches Sodasalz arbeitet;

im Nothfall geht man für diesen Zweck sogar bis 110 Kreide (trockene); bei Sulfat aus Steinsalz dagegen geht man auf 98 Kreide herunter. Nr. 11 elsässische Fabrik.

Alle diese Mischungsverhältnisse beziehen sich auf die durch Handarbeit betriebenen Sodaöfen; diejenigen für rotirende Oefen werden bei diesen selbst angegeben werden. Es sei daran erinnert, daß nach der oben als die wahrscheinlichste hingestellten Vorstellung über den Vorgang im Sodaofen auf 5 Mol. Sulfat 7 Mol. Calciumcarbonat und 12 Mol. Kohlenstoff gebraucht werden, also auf 100 Sulfat 98,7 Calciumcarbonat und 20,3 Kohlenstoff; hiervon sind jedoch je 2 Mol. $CaCO_3$ und C nicht durch die Theorie selbst, sondern nur durch die praktische Ausführbarkeit der Operation bedingt, welche die Bildung von etwas Aetzkalk und Kohlenoxyd am Schlusse der Operation erheischt; ohne diese Extramenge würde man nur 70,4 $CaCO_3$ und 16,9 C brauchen. Vom Kohlenstoff braucht man unter allen Umständen viel mehr, weil ein großer Theil der Kohle einfach im Ofen verbrennt, ein anderer in der Rohsoda verkokt zurückbleibt und sie poröser machen hilft. Vom Calciumcarbonat braucht man für Handöfen in der That stets mindestens die erst angeführte Menge; bei rotirenden Oefen aber, wo die Verhältnisse anders liegen, weniger, wie wir sehen werden.

Das Resultat der neuesten Fortschritte ist übereinstimmend darin gewesen, daß es nicht nur thunlich, sondern sogar höchst nützlich ist, die Menge des Calciumcarbonats und der Kohle im Verhältniß zu dem Sulfat so sehr als möglich zu beschränken, also den durch die Theorie erforderten Zahlen anzunähern. Aus mechanischen Gründen wird man immer etwas mehr brauchen müssen, als die letzteren; aber man ist doch zuweilen so weit gekommen, z. B. durch das Verfahren von Mactear, mit noch besserem Erfolge aber durch das von Péchiney und Weldon (vergl. später), daß man die Menge des Kalksteines (und Kalkes bei Mactear) auf 80 Proc. verringern konnte. Es hat sich herausgestellt, daß man selbst mit weniger als 30 Theilen gewöhnlicher Kohle auf 100 Sulfat arbeiten kann, und sogar eine um so bessere, doch weißere, calcinirte Soda erhält, je weniger Kohle man nimmt; aber wenn man unter diese Grenze hinabgeht, so wird leicht schon etwas Sulfat unzersetzt bleiben und damit Soda verloren gehen.

Mischungen für das Péchiney-Weldon'sche Verfahren sind z. B.

Sulfat	100,00	100,00
Kalkstein	79,40	75,00
Kohle	41,60	38,20

zum Schlusse noch

Sulfat	5,88	5,88
Kalksteinstaub	7,35	7,35

im Ganzen also

Sulfat	100	100
Kalkstein	81,9	77,80
Kohle	39,29	36,10

Zuweilen geht man aber hierbei bis auf 60 Kohle.

Mischungen für kaustische Soda werden im 15. Capitel angegeben werden.

Die Sodaöfen.

1. Handöfen.

Das Schmelzen der Sodamischung findet stets in Flammöfen statt, die im Allgemeinen von sehr einfacher Form sind, abgesehen von den mechanischen oder Cylinderöfen, welche später beschrieben werden sollen. Es ist jedoch bei ihrer Construction und ihrem Bau eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln zu beachten, ohne die man entweder nicht die nöthige Hitze herausbekommen kann, oder der Ofen sich unverhältnißmäßig schnell abnutzt.

Der von Leblanc und Dizé ursprünglich angewendete Ofen war rechteckig und hatte nur einen kleinen Arbeitsherd (Sohle) mit einem sehr großen Feuerherde (2 m lang bei 60 cm Breite). J. B. P. Payen, welcher zuerst das Leblanc'sche Verfahren im Großen ausführte, verbesserte die Oefen 1796 durch Einführung einer größeren elliptischen Sohle und eines kleineren Feuerherdes (1,60 m lang, 0,60 m breit). Weitere Verbesserungen wurden 1807 von Darcet und den Marseiller Fabrikanten eingeführt und schließlich wurden von Clément-Desormes ganz große Oefen construirt, um Brennmaterial und Arbeit zu sparen.

Payen giebt folgende Tabelle über die Dimensionen und Production dieser Sodaöfen:

	Länge der Sohle	Breite der Sohle	Oberfläche der Sohle	Beschickung		Zahl der Operationen in 24 Stunden	Tägliche Production	Alkalimetrischer Titre (Decr.)
				für 1 qm	im Ganzen			
	m	m	qm	kg	kg		kg	
Rechteckiger Ofen von Leblanc und Dizé . . .	2,00	1,40	2,80	40	112	6	672	26—30
Elliptischer Ofen von Payen	3,00	2,00	5,00	125	725	6	4340	32—35
" " " Darcet	3,25	2,66	7,00	65	455	12	5244	33—36
" " " Clément-Desormes . .	6,00	2,00	11,00	136	1496	6	8976	35—40
	9,00	3,00	24,00	136	3264	6	19584	

Der letzte von Clément construirte Ofen war also viermal so groß wie der von Payen, und von jeder seiner vier Arbeitsthüren aus arbeitete man so viel Beschickung durch, wie in jedem der kleineren Oefen überhaupt. In seiner Decke waren vier Oeffnungen zum Einbringen der Beschickung vorhanden, für gewöhnlich natürlich mit Deckeln verschlossen. Payen giebt noch eine Abbildung eines anderen, in Frankreich und Deutschland bis in die neuere Zeit hinein viel gebräuchlichen Ofens, von dem Fig. 176 (a. f. S.) einen Verticalschnitt, Fig. 177 einen Horizontalschnitt, Fig. 178 einen Querschnitt der Breite nach, alles im Maßstabe von 1 : 100, wiedergiebt.

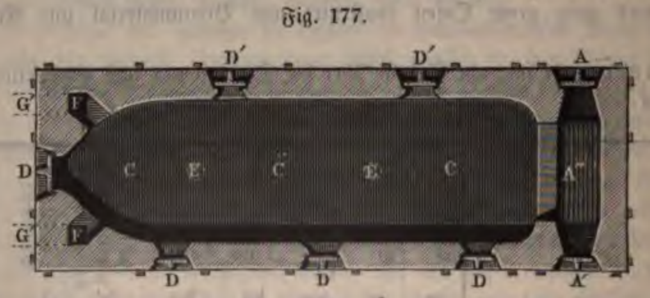
A Feuerthür; *A'* Aschenfall; *A''* Rost; *B* Feuerbrücke; *C* Inneres des Ofens, dessen Sohle eine Austiefung von etwa 12 cm hat. *DDD* drei seitliche Arbeitsthüren; *D'D'* ebensolche auf der entgegengesetzten Seite zur Bedienung solcher Theile des Ofens, die von dem Gezähe durch die anderen Thüren nicht

Fig. 176.



erreicht werden; *EE* Oeffnungen im Gewölbe, durch gußeiserne Futter geschützt, zum Beschicken des Ofens; *FG* Füchse zur Ableitung des Feuers in die Canäle *G'G'*, durch welche man noch die Abhitze zum Heizen von Verdampfpfannen &c. benutzen kann; *H* Decke des Ofens, auf der die Beschickungsmaterialien ausge-

Fig. 177.



breitet werden, um sich einige Stunden zu erwärmen, ehe sie durch *EE* in den Ofen selbst eingetragen werden.

Payen giebt folgende Einzelheiten über die Arbeit mit diesen Oefen an. Man nimmt im Durchschnitt für jede Beschickung 935 kg Sulfat, 986 Kreide, 480 Kohlenklein und 145 Mutterlaugensalz vom Raffiniren. Als Brennmaterial verbraucht man in 24 Stunden 2800 kg Steinkohlen. Die Arbeit wird verrichtet von sechs Schmelzern und sechs Hülfsarbeitern, die sich in drei Schichten alle acht Stunden ablösen. Man rechnet 30 Minuten auf das Eintragen und Ausbreiten der Beschickung, 30, 35 und 20 Minuten für das erste, zweite und dritte Durcharbeiten, 20 Minuten auf das letzte Durcharbeiten und Ausziehen der Schmelze. Die ganze Arbeit dauert daher 135 Minuten, die Ruhepausen in den Zwischenzeiten betragen 105 Minuten, die Gesammtdauer einer Schmelze also 240 Minuten = 4 Stunden. In 24 Stunden macht man sechs Schmelzen,

Fig. 178.



welche jede 1525 kg zusammen 9050 kg rohe Soda mit 38° alkalimetrischem Titre geben.

Diese großen Oefen, wie sie auf dem Continent ehedem viel allgemeiner als jetzt gebräuchlich waren, haben verschiedene Nachtheile, so daß sie jetzt in Deutschland fast allgemein, und auch in ihrem französischen Vaterlande vielfach den kleinen Flammöfen englischer Construction (s. unten) gewichen sind. Der einzige Nutzen, den so große Oefen bezwecken konnten, die Ersparniß an Brennmaterial, wird bei den kleineren englischen Oefen in ganz rationeller Arbeit durch Benutzung der Abhitze zum Abdampfen der Laugen, Vorwärmen der Waschwässer &c. erreicht. In den großen Oefen ist es aber factisch unmöglich, auf ihrer ganzen Sohle auch nur einen einigermaßen gleichförmigen Hitzegrad herzustellen. Es wird daher die Schmelze an manchen Stellen schon fertig sein und verbrennen, während an anderen Stellen die Reaction noch weit zurück ist. Ferner kann man auch so große Beschickungen unmöglich einigermaßen gleichmäßig durcharbeiten und schließlich zu einer homogenen Masse schmelzen, wenigstens nicht, ohne sie ungebührlich lange zu erhitzen. Eine Ersparniß an Arbeitslohn wird ganz sicher nicht erreicht; mit 12 Arbeitern setzt man in 24 Stunden 15 276 kg Beschickung durch, während in einem kleinen englischen Ofen bei zwölfstündiger Schicht 9600 kg mit zwei Mann, bei achtstündiger Schicht 10 800 kg mit drei Mann in 24 Stunden geleistet werden.

Eine andere Art Oefen, die sich in mehreren Werken abgebildet findet, verdient nur eine ganz kurze Erwähnung, nämlich diejenigen, wobei das Feuer des Sodaofens (dessen Format dabei ein kleines ist) über einen anderen schalenförmigen Ofen hingeht, in dem Kochsalz mit Schwefelsäure zersetzt wird, so daß also sämmtliche Salzsäure mit den Feuergasen in die Luft geht! Eine solche barbarische Einrichtung ist heutzutage nicht mehr denkbar.

Kopp erwähnt in Wurtz's Dictionnaire II, S. 1578, eine scheinbar sehr rationelle Einrichtung, wobei das Feuer des Sodaofens allerdings den Sulfatofen heizte, dieser letztere aber aus einer Pfanne und Muffel in gewöhnlicher Weise bestand; das Feuer ging vom Sodaofen zuerst um die Muffel herum und dann schließlich noch unter die Zersetzungspfanne. Diese Einrichtung ist in der von Kopp erwähnten Fabrik wieder aufgegeben worden, und mit allem Rechte; sie gehört zu der großen Zahl von allzu fein raffinirten Ersparungsversuchen, welche schließlich das Gegentheil von dem Beabsichtigten verursachen; man wird nämlich durch die ungenügende Temperatur der nur durch Abhitze erwärmten Oefen gezwungen, die Arbeit in denselben viel länger dauern zu lassen, als es bei directer Heizung nothwendig gewesen wäre; der eine Apparat braucht ferner vielleicht gerade große Hitze, während der andere sie noch nicht vertragen kann, und der erste muß also auf den zweiten warten; kurz, man findet schließlich, daß man für dasselbe Quantum Product bedeutend mehr Zeit, Arbeitslohn, Ofenraum und meist geradezu selbst Brennmaterial verbraucht hat, als andere Fabrikanten, die jeden Apparat mit besonderer Feuerung betreiben und demnach beliebig forciren können. Selbstverständlich soll Obiges durchaus nicht vor einer Benutzung der Abhitze überhaupt, sondern nur vor einer unrationellen, zu weit getriebenen Benutzung warnen.

Nach Knapp (Chem. Technol., 3. Aufl., **1**, 2, 416) kommen (oder kamen?) in Deutschland auch Oefen mit ganz eirunden Arbeitsräumen vor, von denen ein unterer zum Fertigmachen der Schmelze, zwei neben einander und höher liegende Räume aber zum Vorwärmen dienen; aus letzteren, die durch die abgehende Flamme des eigentlichen Arbeitsraumes erhitzt werden, wird abwechselnd je eine Ladung in den letzteren herabgezogen. Knapp führt selbst als Nachtheile dieser Oefen einen verwickelten Bau und geringe Haltbarkeit an.

Ein von Perret in Frankreich 1868 patentirter Ofen (Bull. Soc. Chim. **9**, 341) beruht auf genau demselben Principe wie sein Pyritofen (Bd. I, S. 225). Es ist ein mehrstöckiger Flammofen, dessen einzelne Herde, mit Ausnahme der untersten, aus feuerfesten Fliesen bestehen; indem das Feuer, wie in den Pyritöfen von Perret und von Malétra, in schlangenförmigen Windungen von unten nach oben geht, heizt es die Ofenherde sowohl von oben als von unten; auch die von der Kohle in der Mischung selbst abgegebene Hitze hilft mit. Die unterste, direct geheizte Sohle soll nur 1,40 m breit sein. Ueber eine praktische Anwendung des Ofens ist nichts bekannt geworden; seine Haltbarkeit dürfte höchst gering sein, und die Verwerthung der Hitze läßt sich durch Abdampfung der Laugen auch bei den gewöhnlichen Oefen erreichen.

In Frankreich, hin und wieder auch in Deutschland, finden sich öfters Sodaöfen mit großer Sohle, welche eine Arbeitsthür an der einen Längsseite des Ofens und die andere im rechten Winkel darauf an der dem Feuerherde gegenüberliegenden Schmalseite des Ofens haben.

Wir gehen nun zur Beschreibung der englischen Sodaöfen über, wie sie auch auf dem Continent mehr und mehr zu finden sind. Im Großen und Ganzen sind diese Oefen stets nach einem und demselben Plane gebaut; sie haben stets zwei (selten noch eine dritte) Arbeitssohlen oder Herde, von denen der eine, von der Feuerbrücke entferntere, etwas höher als der dem Feuer nächste ist; jeder dieser Herde ist verhältnißmäßig sehr klein und nur auf eine kleine Beschickung von circa 400 kg im Ganzen eingerichtet, welche zuerst auf den hinteren Herd, dann auf den vorderen kommt. Nur ganz ausnahmsweise finden sich auch etwas größere Oefen dieser Art, welche bis beinahe 700 kg Beschickung auf einmal verarbeiten (z. B. zu Außig). Die längst bekannte, aber meist verschmähte Anordnung eines dritten Herdes im Sodaofen wurde von Faucheux (Chem.-Ztg. 1891, S. 1001) als neue Erfindung angegeben, durch die man 30 Proc. an Kohlen ersparen könne!

Die in Lancashire meist gebräuchlichen Oefen, von welchen Fig. 179 eine perspectivische Ansicht giebt, unterscheiden sich von denjenigen, die am Tyne gebräuchlich sind, einmal durch etwas größere Dimensionen (sie sind etwa 20 bis 30 cm breiter und 30 bis 45 cm länger), zweitens dadurch, daß sie statt eines größeren der Quere nach durchgehenden, von der Vorderseite aus beschickten Rostes deren zwei kleine haben, welche in der Längsrichtung des Ofens verlaufen und von einer Schmalseite des Ofens her beschickt werden, drittens in der Regel durch weniger soliden Bau. Schon äußerlich kann man sie dadurch von den Tyne-Oefen unterscheiden, daß ihr Mauerwerk, bei gleicher Stärke, statt durch massive gußeiserne Frontplatten, nur durch Streifen von Bandeisen (75 bis 100 mm breit bei 9 mm Dicke, und etwa 150 mm von einander entfernt) zusammengehalten

Zu Seite 433.

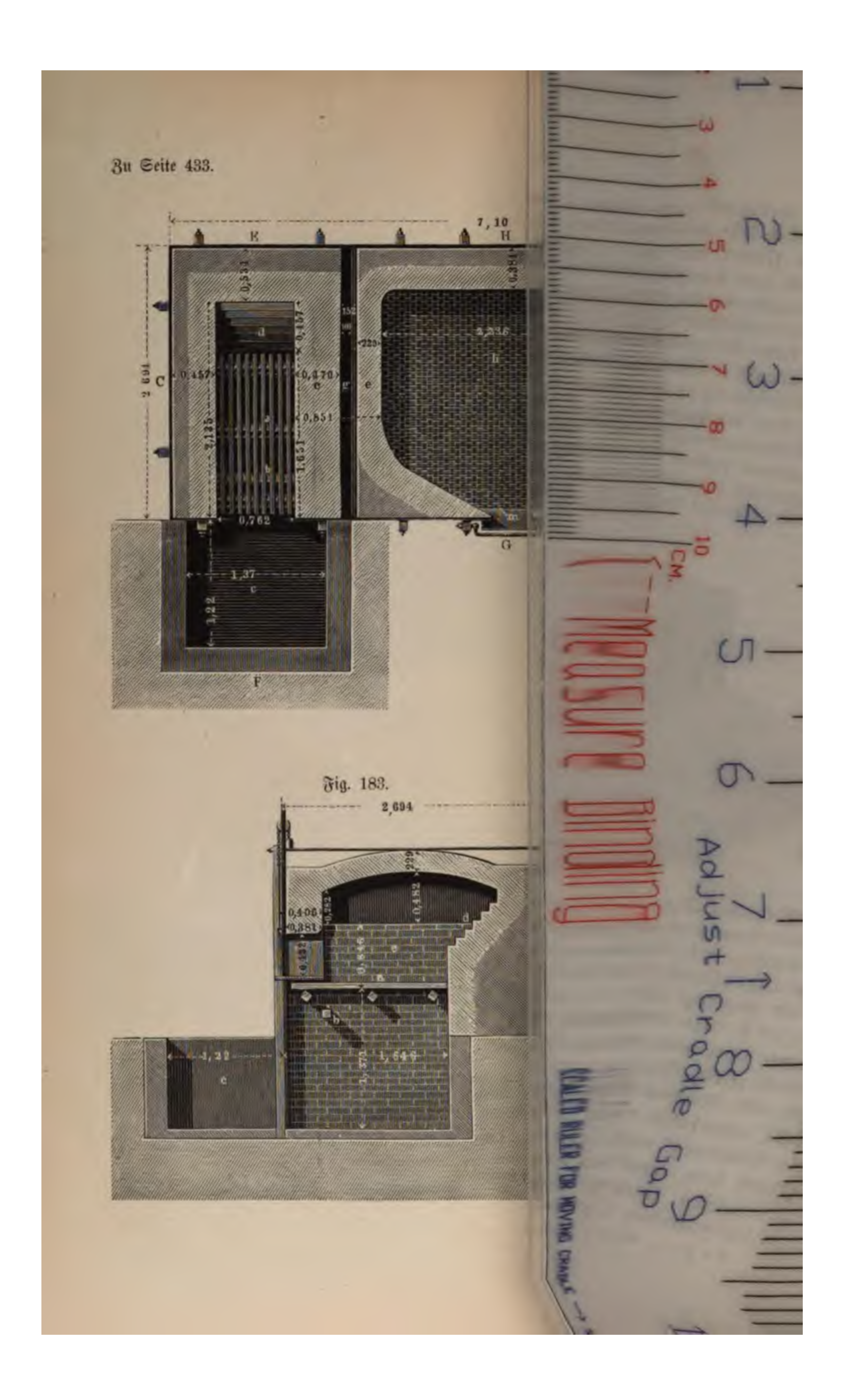
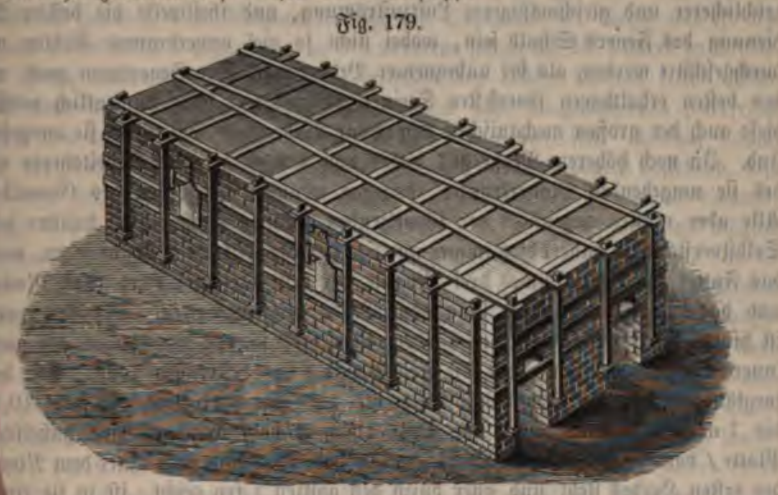


Fig. 183.



wird, welche ihrerseits durch die gewöhnlichen Ankersäulen an den Ofen angedrückt werden. Selbst die Arbeitsthüren sind häufig nur durch Rahmen geschützt; in vielen Fällen findet man jedoch Gußplatten vom Gewölbe bis zum Boden der Thür reichend und durch die zwei nächsten Ankersäulen festgehalten. Die horizontalen Zugstangen werden fast nie durch Schraubbolzen, sondern durch Oesen und Keile an den Ankersäulen befestigt. Inwendig findet man häufig in den Feuerbrücken gar keine Eisenplatten mit Luftcanal, welche bei den Tyne-Oefen nie fehlen. Eine den Lancashire-Oefen eigenthümliche (aber auch dort nur ausnahmsweise zu findende) Einrichtung ist eine in der Endwand des Ofens, über den Feuerthüren, befindliche, eine mit vielen Löchern durchbrochene gußeiserne Platte, welcher Canäle in dem Mauerwerk entsprechen, und durch welche Luft noch über der Kohlenschicht in die Flamme strömen kann. Es soll dies wohl zur Rauchverbrennung und Kohlenersparniß beitragen, schlägt aber häufig in sein Gegentheil um, und man findet daher zuweilen diese Löcher wieder verstopft.

Fig. 179.



Die am Tyne übliche Art von Sodaöfen ist in Fig. 180 bis 185 in einer [Con]structionszeichnung eines wirklich erbauten und sehr gut functionirenden Ofens [darge]stellt, mit eingezeichneten Maßen. Es ist dabei zugleich schon die Ver[dampf]ungspfanne mit gezeichnet, so wie sie dort ohne Ausnahme auf den Ofen [u]nd angelegt wird. Fig. 180 ist ein Horizontalschnitt durch die Linie AB der [Fig]. 181, also noch durch die (hohle) Feuerbrücke, aber die Arbeitssohlen und die [Pf]anne von oben nehmend; Fig. 181 ein Längsschnitt nach der Linie CD des Grundrisses, Fig. 183 ein Querschnitt durch die Feuerung nach EF, das Auge nach der Feuerbrücke zu gewendet; Fig. 184 ein Querschnitt durch den Ofen nach GH, ebenfalls nach der Feuerbrücke zu sehend; Fig. 185 ein Querschnitt durch die Pfanne, nach dem Ofen zu sehend; Fig. 183 eine Ansicht von vorn, welche jedoch den Feuerungskeller und das Salzfilter im Durchschnitt zeigt.

Ein solcher Ofen dient zur Verarbeitung von je 150 kg Sulfat mit der entsprechenden Quantität Kreide und Kohle; eine Schmelze wird in 45 bis 50 Mi-

unten fertig (nachdem die Ladung bereits eine gleiche Zeit auf dem hinteren Herde des Ofens zugebracht hat), und mit den nöthigen Pausen für Reinigung des Feuers, Schichtwechsel ꝛc. werden im Ganzen täglich 24 bis 27 Schmelzen gemacht.

a ist der Feuerraum mit den Rosten, die aus losen schmiedeeisernen Stäben bestehen, und auf drei starken Quadrateisen ruhen, die mit einer Kante nach oben eingemauert sind, damit die Roststäbe nicht zu viel Berührung damit haben. Außerdem ist darunter noch eine Stange *b* eingemauert, die als Stützpunkt zum Auflegen der großen Brechstangen dient, mit welchen man das Feuer von unten reinigt, die Schlackenkuchen auseinanderbricht ꝛc. *c* ist der Vorraum (Feuerungskeller), der zur bequemeren Bedienung des Feuers von unten angebracht ist. Dieser Vorraum gestattet es zugleich, den Aschenfall viel tiefer anzulegen, als sonst möglich, und man gebraucht mit einer solchen Anlage (welche in England „cave-fire" genannt wird) erfahrungsmäßig weniger Kohlen, bei größerer Hitze, als mit gewöhnlichen Feuerungen. Es mag daran theilweise der größere Aschenfall, mit reichlicherer und gleichmäßigerer Luftzuströmung, und theilweise die bessere Bedienung des Feuers Schuld sein, wobei nicht so viel unverbrannte Kohlen mit durchgeschürt werden, als bei unbequemer Bedienung. Der Feuerraum muß mit den besten erhaltbaren feuerfesten Steinen ausgefüttert sein; namentlich müssen diese auch der großen mechanischen Abnutzung Widerstand leisten, der sie ausgesetzt sind. In noch höherem Maße gilt dieses von den Ziegeln der Arbeitsherde und des sie umgebenden Mauerkranzes, dagegen weniger von denen des Gewölbes. Alle aber müssen gegenüber den schmelzenden Alkalien längere Zeit haltbar sein. Selbstverständlich dauert dies immer nur eine gewisse Zeit; man ist zufrieden, wenn das Futter des Feuerraumes drei Monate, der erste (heißere) Herd fünf Monate und das Gewölbe ein Jahr lang ohne Erneuerung aushalten. Der Feuerraum ist hinten bei *d* treppenartig nach oben abgestuft, so daß die Flamme die ganze innere Breite des Ofens über die Feuerbrücke *e* hin bestreichen kann. Von dem sorgfältigen Bau der Feuerbrücke hängt viel ab. Sie wird stets sehr stark (0,75 bis 1 m dick) gemacht, und am Tyne immer hohl angelegt; eine gußeiserne Platte *f* von 40 bis 50 mm Stärke, welche halb über und halb unter dem Niveau des ersten Herdes steht und quer durch den ganzen Ofen reicht, ist in sie eingemauert, und damit diese Platte nicht zu schnell verbrennt oder schmilzt, ist stets ein Luftcanal *g* auf der dem Feuerherde zugekehrten Seite der Platte vorhanden, der nach beiden Seiten offen, oder, wenn zwei Oefen Rücken an Rücken aneinandergebaut sind, mit einem kleinen Schornstein versehen ist, um stets Durchzug von kalter Luft zu haben. Diese Platte ist zuweilen an den Enden mit Flantschen versehen, um an die Armaturplatten vorn und hinten angeschraubt werden zu können; dies ist aber entschieden zu verwerfen, da es auf die Armaturplatten einen schädlichen Druck bei der Erhitzung der inneren Gußplatte verursacht, die ja auch ohne jenes Verschrauben nicht von der Stelle kann. Der Zweck der Gußplatte ist namentlich der, ein Durchschmelzen der Sodaschmelze durch die Sohle und den unteren Theil der Feuerbrücke zu verhüten; in Lancashire, wo man häufig keine solche Platten anwendet, tritt dieses Uebel dann entsprechend stärker auf. Man muß freilich darauf achten, daß der Luftcanal immer frei bleibt; allmälig füllt er sich hauptsächlich mit erstarrter Sodaschmelze, und es ist dann Zeit, die Feuerbrücke

zu erneuern; sonst wird man nach kurzer Zeit doch dazu genöthigt sein, dabei aber zugleich finden, daß die Gußplatte jetzt nicht mehr brauchbar, sondern verbrannt ist. *h* und *i* sind die beiden Arbeitssohlen (Herde) des Ofens. Die Beschickung wird durch den Fülltrichter *k*, oder in Ermangelung dessen durch die hintere Arbeitsthür auf den hinteren Herd *i* gebracht, der 75 cm höher als der vordere ist; von diesem kommt sie dann auf den vorderen, eigentlichen Arbeitsherd *h* und wird durch dessen Thür ausgezogen. Nur an wenigen Orten findet man drei Arbeitsherde.

Die Herde werden in folgender Weise angelegt. Zunächst wird die Basis des Ofens bis 30 cm unter dem Niveau des Arbeitsbettes aus gewöhnlichen Mauerziegeln aufgemauert, oder auch nur eine 45 cm starke Ringmauer gemacht, und das Innere mit Ziegelbruchstücken aufgefüllt und nur oben abgepflastert. Dann wird darauf eine senkrechte Mauer aus Chamotteziegeln, 225 mm dick, rings um die zukünftigen Ofensohlen aufgeführt und bis zur Widerlagshöhe des Gewölbes geführt; diese Ringmauer folgt den Contouren der Sohle und ist also an den hinteren Ecken abgerundet, an den vorderen schräg auf die Thüren zulaufend, mit einem keilförmigen Mittelstücke *l* zwischen den beiden Thüren selbst. Nun füllt man an der Stelle des Herdes *h* 75 mm hoch feingemahlenen feuerfesten Thon oder auch feingemahlene Kreide auf und schlägt diese fest. Darauf kommt nun der Herd selbst, aus auf dem Kopfe stehenden Chamotteziegeln bestehend, also 225 mm tief, welche trocken, ohne Mörtel, aber so dicht wie möglich an einander gesetzt und mit dem Schlägel eingekeilt werden, um so enge Fugen als möglich zwischen sich zu lassen. Man wäscht dann oben nur mit dem Pinsel einen dünnen Brei von feuerfestem Thon in die Ritzen zwischen den Steinen ein, um diese noch völlig auszufüllen. Für den hinteren Herd werden erst noch drei Schichten gewöhnlicher Mauerziegel höher aufgemauert, dann etwas Kreidepulver aufgestreut und nun eine Rollschicht von Chamottesteinen, die Ziegel auf der hohen Kante, 113 mm dick, ebenfalls trocken und so dicht wie möglich eingesetzt und mit dünnem Thonbrei verstrichen. Es ist auf der Zeichnung deutlich gezeigt, wie die Fugen zu laufen haben, damit die Gezähe möglichst wenig Widerstand finden. Noch solider ist es natürlich, auch dem Vorwärmer eine Sohle von auf dem Kopfe stehenden Steinen zu geben.

Der Arbeitsherd *h* ist von hinten nach der Arbeitsthür zu um etwa 5 cm geneigt, damit man das Gezähe besser brauchen kann, namentlich auch zur Erleichterung des Ausräumens; der Herd *i* dagegen braucht gar keinen oder nur ganz wenig Fall zu haben. Der Vorwärmherd dauert sehr lange Zeit; dagegen dauert der Arbeitsherd höchstens vier bis fünf Monate und muß dann erneuert werden, weil sonst gar zu viel Soda verloren geht, und überhaupt bei den unregelmäßigen Vertiefungen, welche die Sohle dann zeigt, ein gutes Arbeiten unmöglich ist. Man muß sich in diesem Falle zu der sehr langwierigen und kostspieligen Arbeit verstehen, den alten, mit der Sodaschmelze zu einer äußeren harten Masse zusammengesinterten Herd mit dem Meißel und Hammer stückweise zu entfernen und dann einen neuen Herd wie vorher einzusetzen. In Lancashire wendet man häufig dabei nur „falsche Herde“ an, d. h. man füllt den durch Abnutzung ausgehöhlten Raum bei voller Hitze mit Chamotteziegeln, ebnet diese durch die Arbeits-

thür so gut wie es geht, wirft einige Schaufeln Sulfat hinein und schmilzt dieses bei geschlossener Arbeitsthür nieder. Ein solcher falscher Herd dauert einen bis zwei Monate.

Gänzlich unpraktisch sind Sodaöfen, wie der in Pfeiffer's Kali-Industrie, S. 420, abgebildete (übrigens auch dort ungünstig beurtheilte), bei denen unter dem Arbeitsherd ein Feuercanal geht. Ein solcher Herd kann nur sehr kurze Zeit aushalten.

Zuletzt kommt das Gewölbe (225 mm dick), für welches gewöhnlich besonders geformte Ziegel als Widerlager schon als oberste Schicht der Umfassungsmauer aufgesetzt worden sind. In diesem wird ein Loch über dem zweiten Herd *i* gelassen, in welches später der Fülltrichter *k* (aus Eisenblech oder sehr leichtem Gußeisen) eingesetzt wird.

Die Armatur des Ofens besteht am Tyne meist aus massiven Gußeisenplatten, 25 bis 37 mm dick, sowohl vorn als hinten, welche durch eine Anzahl von Ankersäulen aus schweren Eisenbahnschienen oder aus rectangulären Schienen 100 × 75 mm zusammengehalten werden; unten sind diese meist etwa 30 cm tief in den Boden gelassen und werden dort durch Steine von 30 cm im Cubus am Ausweichen gehindert; zuweilen jedoch findet man daselbst kleine Canäle im Fundamente für die Zugstangen ausgespart, welche dann wie die oberen befestigt werden. Ueber dem Ofen werden die Ankersäulen stets durch Zugstangen von 25 mm Rundeisen oder 22 mm Quadrateisen zusammengehalten, welche meist an beiden Enden mit Schraubengewinden versehen sind, durch entsprechende Löcher der Säulen gehen und auswendig durch Muttern angezogen werden. Diese müssen später öfters nachgezogen werden. An manchen Orten zieht man es vor, an die Enden der Stangen gleich starke Oesen anzuschmieden, die sich um die Ankersäulen herumlegen und durch verstählte, zwischen Oese und Säule getriebene Keile die Säulen zusammenzupressen. Dieses Gerippe von Platten und Armaturstangen bleibt natürlich erhalten, auch wenn der Ofen sich im Inneren völlig abgenutzt hat; man macht deshalb in England die Ofenwände viel schwächer als dies auf dem Continent meist üblich ist oder früher war, gewöhnlich nur 37 bis höchstens 45 cm. Allerdings verliert man dabei etwas mehr Wärme durch Strahlung nach außen; aber dies wird sicher mehr als eingebracht durch die, im Verhältniß zur geleisteten Arbeit, größere Dauer des weniger überhitzten Ofenfutters; auch erleichtert die geringere Dicke des Ofens die Bedienung des Ofens. Man stellt die Ankersäulen so, daß sie die am meisten in Anspruch genommenen Theile decken. Die Platten der Armatur sind von oben bis unten immer in einem Stück, aber seitlich natürlich in mehreren Stücken, die so angeordnet werden, daß jede Fuge von einer Säule bedeckt wird; übrigens sind sie auch noch inwendig (auf der Mauerseite) durch angesetzte Lappen 2c. mit einander verschraubt oder sonst wie mit einander fest verbunden.

Zur Erleichterung des Arbeitens ist eine kleine Gußplatte *m* vorn an der Arbeitsthür von *h* eingesetzt, wo die meiste Abnutzung stattfindet, und es sind ferner an beiden Arbeitsthüren Auflegestangen für die Gezähe angebracht, welche in Oesen enden, die auf an die zwei nächsten Ankersäulen angeschraubte Haken gesteckt werden.

Als Verschluß für die Arbeitsthüren dienen am besten Chamotteplatten, welche in starke eiserne Rahmen gefaßt sind und vermittelst einer Kette und Gegengewichten über die in gußeisernen Bögen angebrachten Rollen *nn* balancirt werden; nur an der einen Thür des Aufrisses und in den Querschnitten sind die Thüren selbst gezeichnet. Man kann auch innen mit Chamottesteinen geschützte Gußeisenthüren anwenden.

An den Ofen anstoßend, jedoch durch einen kleinen Luftcanal *s* davon getrennt ist die Concentrationspfanne *p*, welche, wie überall am Tyne und sonst auch vielfach üblich, für Oberfeuer eingerichtet ist. Bei Handöfen wird gewöhnlich nur eine Pfanne angewendet; bei den sehr großen Oefen in Außig jedoch sind zwei Pfannen neben einander angebracht, ganz wie es später bei dem Cylinderofen beschrieben werden wird, von denen jede durch einen Schieber vom Zuge abgesperrt werden kann, wenn man ihren Inhalt auszieht. Die Pfannen bestehen aus Eisenblech von 10 mm Dicke, dessen Vernietung so angeordnet sein muß, daß die Nieten und die Blechstöße selbst dem Arbeiten in der Pfanne mit dem Gezähe möglichst wenig im Wege sind. Zu diesem Zwecke laufen die Bleche von hinten nach vorn (zur Arbeitsthür hin) in ganzen Längen, ohne Quernähte; ihre Längsnähte laufen also auch in derselben Richtung. Entweder sind die Bleche stumpf an einander gestoßen und von unten durch einen die Fuge bedeckenden Streifen und doppelte Nietung zusammengehalten; oder, bei der gewöhnlicheren Art des Uebergreifens eines Bleches über das andere, legt man die Bleche so, daß die Ueberstände nach beiden Arbeitsthüren zu gehen, daß also, wenn man eine Krücke nach der Thür zu zieht, sie von einem Blech auf das andere gleitet und nicht von dem Stoße aufgehalten wird. Zuweilen macht man auch die Nieten mit versenkten Köpfen (bei den mit Unterfeuer versehenen Aussogg-Pfannen in Lancashire findet man dies häufiger als bei den hier behandelten Pfannen mit Oberfeuer); gewöhnlich begnügt man sich damit, die abgerundeten Nietenköpfe nach oben zu legen und das Vernieten auf der Unterseite zu bewerkstelligen.

Die Form der Pfanne, welche so gewählt ist, um ihren ganzen breiartigen Inhalt möglichst leicht ausziehen zu können, ist aus dem Grundriß deutlich ersichtlich. Bisweilen giebt man übrigens einer Pfanne von solcher Länge schon drei Thüren; gewöhnlich macht man sie aber überhaupt etwas länger (für Handöfen nicht leicht über 6 m) und dann immer dreithürig, um bessere Wirkung des Feuers zu haben, und mehr Arbeit damit zu thun. Oben um den Rand der Pfanne läuft, nach innen gewendet, ein Winkeleisen herum, welches theils zur Versteifung dient, theils als Widerlager für das Deckgewölbe. Da es jedoch für diesen Zweck kaum hinreichend stark ist, so setzt man oft noch einen besonderen Winkel *r* (Fig. 185 und im Aufriß Fig. 182 von außen) auf, welcher es nun auch gestattet, ein 225 mm starkes Gewölbe, statt eines halbziegeligen anzuwenden. An den Zwickeln, da wo die Gestalt der Pfanne dem Gewölbe eine unbequeme Gestalt geben würde, mauert man bis zur oberen Höhe der Pfanne auf, legt die Winkel außen auf und sprengt also auch hier das Gewölbe auf dieselbe Weise, wie im Haupttheile der Pfanne. Hier läßt man sogar, wie namentlich Fig. 181 zeigt, das Gewölbe vom Fuchse des Schmelzofens her sich nach der Pfanne hin absenken; freilich sind manchmal (doch seltener) schon die Pfannen dort mit entsprechend höheren, nach der

Arbeitsthür zu abfallenden Seiten gebaut. Diese Einrichtung des abfallenden Gewölbes ist darum nicht gut zu umgehen, weil auf der einen Seite die Pfannendecke dem Flüssigkeitsspiegel recht nahe sein muß, um die Flamme auf die Lauge niederzuziehen, und das Gewölbe deshalb direct von einer Oberkante der Pfanne zur anderen gesprengt wird; andererseits aber muß man beim Eintritte des Feuers vom Ofen her nicht nur einen hinreichend hohen Schlitz für die Flamme selbst, sondern auch noch Raum für die Chamotteplatten *o* lassen, welche den Boden des Fuchses bilden, den Luftcanal *s* zwischen Ofen und Pfanne überbrücken und dann noch ein ganzes Stück über den Rand der Pfanne vorgreifen. Diese Einrichtung ist dazu getroffen, um die vordere Endwand der Pfanne vor dem Verbrennen und Verziehen zu schützen, dem sie unbedingt sehr bald ausgesetzt ist, wenn nicht diese Wand durch den Luftcanal, und namentlich ihr oberer Rand durch die Platten *o* vor der Stichflamme geschützt wird. Auch zwischen den Mauerzwickeln und der Pfanne läßt man ähnliche Luftcanäle, und der übrige Theil der Seitenwände der Pfanne ist ja ohnehin der Luft ausgesetzt, mit Ausnahme der am wenigsten heißen dem Fuchse *t* zugekehrten Hinterwand, welche man übrigens, wenn man will, in ganz ähnlicher Weise wie die dem Ofen zugekehrte Wand schützen kann. Um die Chamotteplatten *o* besser tragen zu können, wird zuweilen ein gußeiserner Sattel auf den Pfannenrand gelegt, und ganz in entsprechender Weise auch auf der hinteren Pfannenseite verfahren. Der Fuchs *t* selbst ist mit einem verticalen oder horizontalen Schieber zur Regulirung des Zuges versehen und mündet entweder direct in einen zum Hauptschornstein führenden Canal, oder wird so geführt, daß man die Abhitze noch weiter benutzen kann, was freilich immer in solcher Weise geschehen muß, daß der Zug dadurch nicht gestört wird. Man kann dies in mehrfacher Weise thun, und es wird später noch öfter Gelegenheit genommen werden, auf passende Verwendungen der noch immer bedeutenden Abhitze des Ofens hinzuweisen.

Die Pfanne ruht auf Mauerpfeilern *q q*, welche am besten nicht ganz durchgehen, wie es auch auf dem Grundrisse angedeutet ist, um ganz freie Passage unter der Pfanne zu haben; sie sollten so angelegt werden, daß die Blechstöße möglichst frei sind. Man kann dann etwaige Lecke leicht entdecken und oft noch von unten durch Verstemmen beseitigen, ohne den Gang der Pfanne zu stören. Außerdem wird dadurch die Unterseite der Pfanne ebenfalls kühl gehalten. Manchmal cementirt man den Boden unterhalb der Pfanne, zugleich mit demjenigen unterhalb des Salzfilters *w*, und giebt ihm Fall nach einer Seite hin, mit einem Sammelbrunnen an dem tiefsten Punkte, um auslecknde Flüssigkeit daselbst auffangen zu können. Meist unterläßt man dies, da ohnehin bei einer gut genieteten und sorgfältig aufgestellten Pfanne Lecke nicht leicht vorkommen.

Zum Ausräumen der Pfanne ist die Vorderwand derselben an zwei oder mehreren Stellen durchbrochen und daselbst etwa 15 cm nach außen gebogen; der Boden geht in die dadurch gebildeten Hälse bis nach vorn hinaus, und das ihn mit den Seitenwänden verbindende Winkeleisen ist ebenfalls herumgeführt, wie es der Grundriß Fig. 180 zeigt, während das obere Winkeleisen daselbst unterbrochen ist. Ein anderes Winkeleisen ist um den ganzen so gebildeten Hals herum angenietet, wie es die verschiedenen Schnitte, und am deutlichsten der Auf-

riß Fig. 181 bei u' zeigen. An dieses Winkeleisen nun legt sich die aus 13 cm starkem Kesselblech gemachte Thür u an, ohne die der gesammte Inhalt der Pfanne, welche man außerdem noch ganz wenig nach vorn neigt, über die Hälse und den in ihnen glatt fortgesetzten Boden ausfließen muß. Die Thür wird auf folgende Weise befestigt. Das Winkeleisen des Thürhalses ist an jeder Seite von einem Schlitz durchbrochen (s. Fig. 181 bei u') und daselbst Bolzen durchgesteckt, welche vorn beide in eine längliche Oese auslaufen. Durch diese beiden Oesen wird eine starke Querschiene v gesteckt, welche in der Mitte zu einem runden

Fig. 186. Fig. 187.



Körper verstärkt, im Centrum durchbohrt und mit Muttergewinde versehen ist. Ein starker Bolzen (50 mm dick) mit Schraubengewinde geht hindurch und wird vorn durch einen festen Handgriff oder durch eine Oese und durchgesteckte Stange angezogen. Dadurch wird also die Thür u an den Winkeleisenrahmen angedrückt, und damit sie an dieser Stelle mehr Widerstand leiste, ist sie durch eine Längsleiste entsprechend verstärkt. Außerdem hat sie eine oder zwei Handhaben. Sie geht nicht bis zur vollen Höhe der Pfanne, damit man während des Ganges in derselben mit Rührwerkzeugen arbeiten und den Gang beobachten kann; in den Zwischenzeiten verhindert der lose aufgesetzte Deckel v' von dünnem Eisenblech mit Handhabe (Fig. 185) das Einströmen von kalter Luft. Vor dem Ansetzen der Thür bestreicht man ihren Rand, wo er auf den Rahmen trifft, mit dickem Thon- oder Kalkbrei, von dem der größte Theil beim Anziehen der Schraube ausgepreßt wird; das Uebrige genügt zur Dichtung der Fuge. Sollte übrigens auch ein unbedeutendes Lecken stattfinden, so schadet dies wenig, da ohnehin der ganze Hals soweit vorstehen muß, daß dasjenige, was aus ihm ausläuft, in das Salzfilter w fließt, wo es zurückgehalten wird.

Fig. 188.



Eine etwas verschiedene Einrichtung des Thürverschlusses, wobei eine gußeiserne Thür angewendet wird, zeigen die Figuren 186 bis 188. Zugleich zeigen diese auch eine etwas verschiedene Art, um das Pfannengewölbe zu tragen.

In jedem Falle wird zur Verstärkung der Widerlager ein Gerippe von Ankersäulen (50 mm im Quadrat) angewendet, welche durch Zugstangen mit Schraubenenden über dem Pfannengewölbe und unter dem Pfannenboden zusammengehalten werden.

Fig. 189.

Vor der Pfanne steht das Salzfilter („drainer") w aus etwa 8 mm starkem Eisenblech, welches in Fig. 180 von oben, in Fig. 185 im Querdurchschnitt und in Fig. 182 im Längsdurchschnitt gesehen wird. Es hat einen falschen Siebboden x, bestehend aus Blechtafeln von 60 cm im Quadrat, mit Löchern von 3 bis 6 mm Durchmesser, ruhend auf einem Gerippe von Winkeleisen und T-Eisen. Der wahre Boden des Filters senkt sich nach einer Seite ab und endigt in eine Aussackung w', in welcher die Mutterlaugenpumpe y steht. Letztere ist in Fig. 189 in größerem Maßstabe abgebildet. Sie muß ganz aus Gußeisen und Schmiedeeisen gemacht sein; die Ventilklappen sind auf die Sitze aufgeschliffen, und der außen abgedrehte Kolben geht in dem ausgebohrten Stiefel dicht hin und her, da weder Leder- oder Hanfdichtung, noch Oel 2c. bei der kaustischen Mutterlauge anwendbar sind. Die Pumpe ist hier nur so hoch gezeichnet als nöthig, um die Mutterlaugen immer wieder in die Pfanne zurückpumpen zu können; man kann sie natürlich auch höher machen, wenn es erforderlich ist, um die Mutterlaugen für sich auszuhalten.

Eine Abänderung an den gewöhnlichen Oberfeuer-Pfannen beschreibt J. C. Stevenson (Engl. Pat. Nr. 4148, 1878).

Unterhalb der Pfanne befinden sich geschlossene Kästen für das Salz, die mit der Pfanne durch mittelst Stöpseln verschließbare Hervorragungen der letzteren in Verbindung stehen. Wenn die Stöpsel offen sind, so erfüllt die Flüssigkeit die Salzkästen, wird aber allmälig durch das in diese hinabgedrückte Salz verdrängt. Wenn einer der Behälter voll ist, so wird der Stöpsel eingesteckt, ein anderer geöffnet und der erste Behälter von Salz entleert, nachdem man Zeit zum Abtropfen gelassen hat. Man kann auf diesem Wege leicht fractionirt verdampfen. Jeder Salzkasten hat einen Siebboden als Salzfilter, darunter einen Hahn zum Ablassen der Mutterlauge und darüber eine mit einer Thür dicht verschlossene Oeffnung zum Ausräumen des Salzes, und oben ein Rohr zum Entweichen der Luft. — Diese Einrichtung scheint mir in der That vor den gewöhnlichen, in Fig. 180 bis 185 gezeigten Salzfiltern vor den Pfannen, welchen letzteren man dann keine Seitenthüren geben wird, erhebliche Vorzüge zu haben.

Wenn man zwei Sodaöfen (oder andere Flammöfen) einander gegenüber anordnen muß, so daß die Arbeitsthüren beider auf denselben Mittelgang gehen, so sollte man diesem eine Breite von mindestens 10 m geben. Dann wird jeder der beiden Ofenarbeiter den für sein Gezähe nöthigen Raum von 4 m haben und noch ein mittlerer Raum von 2 m übrig bleiben. Nimmt man weniger, so werden nicht nur die Leute einander leicht in den Weg kommen, sondern sie leiden auch bei dem unvermeidlichen häufigen Oeffnen der Ofenthüren sehr durch die sie auch im Rücken bestrahlende Hitze. Um diese zu mildern, sollte der mittlere Gang womöglich beiderseits in ein großes Thor ausmünden, das stets offen gehalten wird; gut ist es auch, wenn sich ein Dachreiter darüber befindet.

Die Arbeit im Sodaofen wird in folgender Weise vorgenommen. Die Beschickung wird unter allen Umständen zuerst auf den hinteren Herd (Vorwärmer) geschafft, und auf diesem einigermaßen geebnet; man wendet sie auf diesem Herde mit dem Spatel oder einer kleinen Krücke etwa zweimal um, um dem Feuer neue Theile derselben zu exponiren. Hier wird die Masse nur vollständig ausgetrocknet und vorgewärmt; ein eigentliches Durcharbeiten derselben wäre sehr schwer und würde auch nicht viel nützen, da doch die Materialien erst auf einander zu wirken anfangen, wenn das eine von ihnen zu schmelzen anfängt. Man läßt also eben die Mischung auf dem hinteren Herd so lange verweilen, bis der vordere Herd, auf welchem inzwischen die vorhergehende Beschickung der eigentlichen Schmelzung ausgesetzt worden ist, bereit ist, sie zu empfangen. Dies ist nicht augenblicklich der Fall, nachdem die letzte Schmelze ausgezogen worden ist, sondern man läßt erst eine Zeit lang das Feuer über den vorn leeren Ofen gehen, um ihn recht heiß zu machen; alsdann erst wird die Beschickung von dem hinteren Herde durch dessen Arbeitsthür aus mit Spatel und Krücke hinübergeschafft. Oft thut man dies nicht auf einmal, sondern läßt noch etwa ein Drittel der Beschickung hinten liegen, bis die anderen zwei Drittel recht heiß geworden und in theilweises Schmelzen gerathen sind; erst dann wird das letzte Drittel auch hinübergeschafft. Auf diese Weise kann man die Mischung besser bewältigen und das sonst leicht eintretende Ueberhitzen einiger Theile der Beschickung verhüten; daher wird auch in vielen Fabriken, namentlich am Tyne, diese Art der Arbeit vorgezogen. Sobald der Vorwärmer leer ist, wird er in der nächsten Pause, welche der Arbeitsherd ge-

stattet, mit frischen Materialien beschickt, entweder von oben durch den Fülltrichter, oder beim Fehlen eines solchen, seitlich durch die Arbeitsthür. Im letzteren Falle geht während des Eintragens viel kalte Luft mit in den Ofen ein und kühlt ihn nicht unbedeutend ab. Wo zwei Vorwärmer vorhanden sind, wird die Ladung erst von dem zweiten auf den Arbeitsherd, dann die nächste von dem ersten auf den zweiten Vorwärmer geschafft.

Die wesentlichste Arbeit des Sodaschmelzens findet jedenfalls auf dem vorderen, dem eigentlichen Arbeitsherde statt, wo die Hitze eine ziemlich heftige Weißgluth erreicht. Gewöhnlich wird sie zwischen Silber- und Kupferschmelzhitze angegeben; Ferd. Fischer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1559) hat mit dem Siemens'schen elektrischen Pyrometer Temperaturbeobachtungen angestellt, und 10 Minuten nach der Neubeschickung 713°, 30 Minuten später 779°, 15 Minuten später 874°, wieder 15 Minuten später, kurz vor dem Ziehen, 932° gefunden. Dies bezieht sich also auf einen Sodaofen, in welchem eine Beschickung von 150 kg Sulfat erst in 1½ Stunden fertig wird, während man in England dafür nur ¾ Stunden bis 50 Minuten braucht; die Temperatur in den englischen Oefen muß daher jedenfalls höher, als die von Fischer beobachtete sein. Kolb (vgl. das Citat S. 399) hat über die zum Schmelzen der Soda nöthige Temperatur eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen freilich nicht, wie bei denjenigen von Fischer, pyrometrische Bestimmungen vorgenommen wurden, welche aber immerhin den Einfluß einer fortschreitenden Temperatur sehr deutlich machen; es soll über diese Versuche später, bei Behandlung der Zusammensetzung der rohen Soda, Bericht erstattet und hier nur bemerkt werden, daß Kolb einen Hitzegrad, welcher dem Schmelzpunkte des Silbers (also 960°) nahe liegt, als für das Gelingen der Operation am günstigsten ansieht. Auch Hill's Beobachtungen sollen dort näher erwähnt werden, wonach bei regelmäßigem Gange im Sodaofen die Schmelztemperatur des Natriumsulfats nicht erreicht wird, was ich jedoch entschieden bezweifeln muß. Bei allen obigen Angaben ist natürlich nicht außer Acht zu lassen, daß das Siemens'sche elektrische Pyrometer keineswegs, wie man früher annahm, wirklich zuverlässige absolute Temperaturbestimmungen gestattet.

Kurze Zeit, nachdem die Mischung der intensiven Hitze des Arbeitsherdes ausgesetzt worden ist, fängt sie an ihre Beschaffenheit zu ändern. Zunächst erweicht das Sulfat an der Oberfläche der Masse, da wo es von der Flamme berührt wird, und es bilden sich kleine Klumpen; soweit es in Schwefelnatrium verwandelt wird, kommt es zum vollen Schmelzen. Jetzt beginnt die eigentliche Arbeit des Schmelzers. Er muß mit seinen Gezähen, von denen in diesem Stadium fast nur der Spatel benutzt wird, die schmelzende Masse so bearbeiten, daß einmal keine größeren Klumpen von Sulfat, Koks 2c. entstehen können, sondern stets die geschmolzene Masse mit frischen, ungeschmolzenen Materialien, namentlich das Schwefelnatrium mit Calciumcarbonat, in Berührung kommt; zweitens muß er allmälig alle Theile der Mischung auf den nöthigen Hitzegrad bringen, was er dadurch bewerkstelligt, daß er mit dem Spatel die oben befindlichen Theile nach unten und die unten befindlichen Theile nach oben bringt; die ersteren bleiben auch auf der Ofensohle selbst noch hinreichend weich, während die letzteren erst bei unmittelbarer Berührung mit der Flamme zum theilweisen Schmelzen kommen.

Während des Durcharbeitens muß natürlich die Arbeitsthür immer offen stehen, was unvermeidlich großen Wärmeverlust mit sich bringt, und schon aus diesem Grunde, namentlich aber auch, weil die Arbeit viel zu anstrengend ist, um sie ohne Pausen verrichten zu können, wird immer nur einige Minuten durchgearbeitet, und dann etwa zehn Minuten lang bei zugemachter Arbeitsthür der Ofen weiterer Erhitzung überlassen, worauf ein zweites und drittes Durcharbeiten mit dem Spatel folgt; zwischen den beiden letzteren wird, wenn man vorher nur einen Theil der Mischung aus dem Vorwärmer herabgezogen hatte, jetzt der Rest der Mischung nachgezogen.

Um die großen und schweren Gezähe besser handhaben zu können, sind vor der Arbeitsthür stets entweder Rollen oder, in den englischen Fabriken, nicht drehbare, aber leicht auszuhebende horizontale Eisenstangen angebracht; die letzteren haben drei oder vier Vorsprünge nach oben, zwischen welche der Stiel des Gezähes eingelegt wird, und welche dabei als Stützpunkte einer hebelartigen Wirkung dienen. Die Arbeiter bestreichen diese Auflegestangen gern mit Wagenschmiere, um ein leichteres Gleiten der Gezähe darauf zu erreichen. Die letzteren müssen ca. 1,5 m länger als die Ofenbreite sein, damit der Arbeiter nicht gar zu dicht an den hellglühenden Ofen heranzukommen braucht; auch wird ihr Gewicht hinten noch durch einen an einer Kette vom Deckgebälk herabhängenden Haken getragen, so daß der Arbeiter meist nur das Hin- und Herschieben und die Bewegung der Materialien aus eigener Kraft zu besorgen hat, während ihm das Gewicht des Gezähes selbst so gut wie ganz abgenommen ist.

Fig. 190.



Fig. 191.

An Gezähe bekommt jeder Sodaschmelzer am Tyne: Einen Spatel mit gußeisernem Kopf (Fig. 191), mit Stiel von 3,65 m Länge, außer der Handhabe; vorn (am Kopf) ist der Stiel auf 1 m Länge von 35 mm dickem Rundeisen, im Uebrigen von 33 mm Dicke. Zwei Spatel mit schmiedeeisernem Kopfe und ganz ähnlichen Dimensionen (diese sind leichter zu handhaben, aber nicht so haltbar in der halbflüssigen Schmelze). Eine Krücke mit gußeisernem Kopf (Fig. 190), Stiel wie oben. Eine leichte Krücke mit schmiedeeisernem Kopf von 0,270 m Breite und 0,101 m Höhe; Stiel nur 22 mm dick. Außerdem zum Feuern eine Krücke mit 2,4 m langem und 22 mm dickem Stiel, eine Schürstange (poker) 2,75 m lang, 50 mm dick, am Ende wie eine Brechstange abgeflacht, zum Aufbrechen der Schlacken, einen Schlackenhaken mit ähnlichem Stiel wie die Krücke und eine Schaufel.

Die chemische Wirkung der Bestandtheile der Sodamischung auf einander beginnt wahrscheinlich erst, nachdem die Masse theilweise in Fluß gekommen ist. Ganz dünnflüssig wird sie zwar nie, sondern nur breiartig, schon darum, weil der Kalk gar nicht schmilzt und auch die Kohle nur bäckt. Daher ist keine Gefahr, daß die

Masse aus der Ofenthür herausläuft; schlimmstenfalls wirft man eine Schaufel voll Asche gegen deren unteren Rand auf den Boden der Thürplatte. Etwa eine halbe Stunde (die Zeiten sind immer nach englischer Arbeitsweise gerechnet) nach dem Beginn des Arbeitens auf der Arbeitssohle ist die Masse hinreichend flüssig geworden, und jetzt muß durch fleißiges Durcheinanderarbeiten die ganze Reaction in möglichst kurzer Zeit durchgeführt werden. Nun vertauscht der Arbeiter den flachen Spatel mit der nach unten gebogenen Rührkrücke, weil die Masse ihm jetzt weniger Widerstand bietet, und arbeitet ohne Aufhören die Masse um, indem er sie höchst innig mischt und zugleich allmälig mehr gegen die Thür hin zieht. Er fängt am besten an der Feuerbrücke an und mischt von dieser nach dem Vorwärmer zu, und beginnt dann wieder an der Feuerbrücke, indem er nunmehr die Masse so gut wie möglich in die Mitte des Herdes, gegenüber der Arbeitsthür und näher an diese heran bringt.

In diesem Stadium brechen eine Menge Gasblasen (von Kohlensäure) aus der Masse hervor, welche manchmal dadurch zu kochen scheint. Anfangs bemerkt man keine besondere aus der Masse entweichende Flamme, aber allmälig wird die zuerst ziemlich dünnflüssige Masse wieder dickbreiiger, und die Gasblasen, welche nun auch Kohlenoxyd enthalten, gehen jetzt wegen der größeren Zähigkeit der Masse bedeutend schwerer fort, so daß aus den einmal durch Platzen der Oberfläche geöffneten Stellen der Schmelze continuirlich kleine Flammenstrahlen hervorbrechen, die durch das Natron der Beschickung intensiv gelb gefärbt, aber jedenfalls brennendes Kohlenoxyd sind. Wie wir S. 397 bei Behandlung der Theorie des Vorganges gesehen haben, tritt das Kohlenoxyd erst jetzt auf, während das früher entwickelte Gas nur Kohlensäure war, also keine Flamme zeigen konnte. Diese spitzigen, langen Flammen führen in Lancashire den sehr bezeichnenden Namen „Kerzen“ (candles; im Tyne-District: pipes) und ihr massenhafteres Auftreten, zugleich mit dem Steiferwerden der Masse, zeigt den Augenblick an, wo man ohne weiteres Zögern die Schmelze ausziehen muß; zu warten, bis diese Flammenerscheinung zu Ende geht, wie es manche Bücher bringen, wäre völlig verkehrt, und die Erklärung von Scheurer-Kestner (S. 397) stimmt auch mit der hier geäußerten Ansicht vollkommen überein.

Die unbedingt feststehende Thatsache, daß die Schmelze im Sodaofen zuerst einen dünnflüssigen Zustand durchmacht und erst unmittelbar vor der Beendigung des Processes viel dickbreiiger wird, war früher sehr schwer zu erklären. In der ersten Auflage (S. 350) ist die Vermuthung ausgesprochen, daß die Dünnflüssigkeit im früheren Stadium der Gegenwart von Schwefelnatrium zuzuschreiben sei. Dem konnte man aber entgegenhalten, daß notorisch solche unvollkommen erhitzte, compacte, harte Schmelzen wenig Schwefelnatrium, aber viel Natriumsulfat enthalten. Daß letzteres für die Dünnflüssigkeit verantwortlich zu machen sei, konnte man nicht annehmen, so lange man auf Carnelley's Angaben für die Schmelzpunkte angewiesen war, nämlich 861° für Na_2SO_4 und 814° für Na_2CO_3. Auch die späteren Bestimmungen von Le Chatelier ergaben noch ganz ähnliche Zahlen, nämlich 867 und 810°. Hiernach hätte man im Gegentheil vermuthen sollen, daß beim Uebergang des Natriumsulfats in das um etwa 50° niedriger schmelzende Natriumcarbonat die Masse erheblich dünnflüssiger werden müsse, während doch in

Wirklichkeit das gerade Gegentheil davon eintritt. Dieser Widerspruch ist nun in neuester Zeit durch die Ermittelung der Schmelzpunkte nach einer einwurfsfreien Methode (dem Luftpyrometer mit Verdrängung der Luft durch Salzsäuregas) von Victor Meyer und Riddle (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 2449 u. 3100) gelöst worden. Es hat sich herausgestellt, daß Natriumsulfat bei 899°, Natriumcarbonat aber bei 1098° schmilzt; mithin muß ja natürlich bei Silberschmelzhitze (S. 442), also ca. 960°, das erstere Salz ganz dünnflüssig, das letztere aber höchstens zähbreiig sein.

Da während der letzten zehn Minuten der Sodaschmelzer sich überhaupt gar nicht vom Ofen entfernen kann und fortwährend mit der Krücke darin arbeiten muß, so muß schon vorher, oder aber durch einen Hülfsarbeiter, der eiserne Wagen, der die Schmelze aufnehmen soll, an die Arbeitsthür herangefahren worden sein, wo er gerade unter deren vorspringender Platte zu stehen kommt. Der Schmelzer, der gewöhnlich kurz vorher seine Krücke mit einer anderen, kalten, vertauscht und ihren Stiel, sowie die Auflegestange mit Wagenschmiere bestrichen hat, zieht jetzt unter erneutem kräftigen Durcharbeiten die breiige Masse in den Wagen, wobei sie, wenn die Schmelze gelungen ist, wenn also die Masse zähflüssig und doch nicht zu weit erhitzt ist, durch die Gasentwickelung hoch aufschwillt, ähnlich wie ein gährender Brotlaib über seine Form, und eine große Menge jener spitzen gelben Flammen aus ihr hervorbrechen. Wollte man, wie es oft in den Büchern vorgeschrieben ist, mit dem Ausziehen warten, bis die Flammenreaction ihrem Ende nahe ist, so würde man eine verbrannte, rothe Schmelze bekommen. Umgekehrt, wenn man die Schmelze zu wenig erhitzt, was entweder von zu frühem Ausziehen oder von unzulänglicher Hitze im Ofen herrührt, so bleibt sie überhaupt immer zu dünnflüssig, und auch dieser Punkt ist entschieden unvortheilhaft; man findet dann noch viel unzersetztes Sulfat in der Masse. Man rührt mit einer kleinen Krücke die Schmelze auch in dem Wagen noch einmal durch. In Außig (wo man in 24 Stunden 23 Schmelzen mit der ganz ungewöhnlich großen Quantität von 265 kg Sulfat macht) wird geradezu ein Theil des Processes in dem Auszugswagen vorgenommen; es wird nicht allein in diesem die Masse gründlich durchgerührt, sondern je nach Befund wird noch eine oder mehrere Schaufeln voll Kohle erst dort zugesetzt und mit eingerührt. Ueberhaupt geht jedenfalls ein erheblicher Theil der Reaction auch unter gewöhnlichen Umständen noch nach dem Ausziehen vor sich. — Péchiney hat erwiesen (Polyt. Journ. **231**, 341), daß die Verbrennung der Rohsoda weit weniger leicht eintritt, wenn die Mischungskohle auf ein Minimum beschränkt wird, und daß es sogar nöthig ist, etwas heißer und länger als bisher üblich zu arbeiten, um die Cyanverbindungen zu zerstören (vergl. weiter unten).

Es ist aber selbstverständlich, daß die oben gegebene Beschreibung die Sache nicht erschöpft. Der Schmelzer muß es gewissermaßen im Gefühle haben, wann die Schmelze fertig ist; zwei oder drei Minuten mehr oder weniger können sie verderben, ebenso zu viel oder zu wenig Feuer, zu viel oder zu wenig Zug, und man ist daher auf die Erfahrung, die Geschicklichkeit und den guten Willen der Schmelzer sehr angewiesen. Nicht als ob gerade vieljährige Erfahrung hier nothwendig wäre; es sind dem Verfasser häufig Fälle vorgekommen, daß ein Arbeiter von 15 oder 20 Jahren Erfahrung viel schlechtere Schmelzen zog, als ein intelligenter,

williger und starker Mann, den man nur acht oder vierzehn Tage einem guten Schmelzer als Helfer beigegeben hatte, um die Sache zu lernen. Die Arbeit mit Kreide verlangt eine größere Hitze, als diejenige mit Kalkstein; solche Arbeiter, welche an Kreide gewöhnt sind, „verbrennen“ meist ihre Schmelzen in der ersten Zeit, wenn sie in eine Fabrik kommen, wo mit Kalkstein gearbeitet wird; im umgekehrten Falle schmelzen sie nicht heiß genug und bekommen „weiche“, d. h. heiß dünnflüssige, in der Kälte aber harte, nicht poröse Schmelzen.

Eine der wichtigsten Hauptsachen bei der Sodaarbeit ist das fleißige und gründliche Durcharbeiten der Masse; erstens, um ihre Erhitzung gleichmäßig zu bewirken; alsdann, um die Theile der Masse mit einander in innige und verschiedenartige Berührung zu bringen und die Reaction möglichst vollständig zu machen. Daß beim fleißigen Durcharbeiten das Resultat besser sein wird, als im Gegentheil, ist eigentlich völlig selbstverständlich. Kolb (Citat S. 399) hat zum Ueberfluß noch directe Versuche darüber angestellt, und bei Anwendung der gleichen Sodamischung von 106 Sulfat (= 100 Na_2SO_4), 101 Kreide (= 94 $CaCO_3$) und 53 Kohle (= 44 C) folgende Resultate erhalten:

A. Gut umgerührt:

Rohe Soda 162,2 von 42°; 73,8 Sodasalz von 88° Decr. bestehend aus

$$\left.\begin{array}{l}62{,}20\ Na_2CO_3\\4{,}72\ Na_2O,\end{array}\right\} = 72{,}2\ Na_2CO_3,$$
1,12 Na_2S,
2,06 Na_2SO_4.

B. Schlecht umgerührt:

Rohe Soda 160 von 42°; 82 Sodasalz von 82° Decr. Nämlich

$$\left.\begin{array}{l}51{,}20\ Na_2CO_3\\7{,}15\ Na_2O,\end{array}\right\} = 63{,}4\ Na_2CO_3,$$
4,58 Na_2S,
7,48 Na_2SO_4.

Auf der anderen Seite sind freilich mit dem Umkrücken unvermeidliche Uebelstände verbunden. Beim Offenstehen der Arbeitsthür geht natürlich durch Einströmen von kalter Luft sehr viel Wärme verloren; die Beschädigung der Ofensohlen durch die schweren Gezähe ist sehr stark; vor allem aber ist die Arbeit eine ungemein mühsame und nur von sehr starken Männern, dabei auch nur mit sehr beschränkten Beschickungsmengen, gehörig zu verrichten. Dies macht den Fabrikanten von den Arbeitern sehr abhängig, da sie bei Arbeitseinstellungen nicht leicht durch frisch angelernte Leute zu ersetzen sind; freilich ist die Arbeit eine rein mechanische, und bei gehöriger Körperkraft, wie schon gesagt, in sehr kurzer Zeit zu erlernen, aber gerade dieses legt den Gedanken sehr nahe, die theure Menschenkraft überhaupt durch die billigere und zuverlässigere Maschinenkraft zu ersetzen, wie es in den rotirenden Sodaöfen geschehen ist, die unten besprochen werden sollen. Jedenfalls wird der Schmelzer nicht nach Tagelohn, sondern nach Stück-

zahl und Qualität der gelieferten Schmelzen bezahlt; meist, was letztere betrifft, in der Art, daß für augenscheinlich oder der Analyse nach schlechte Schmelzen ein Abzug gemacht wird; manchmal auch direct nach der Grädigkeit der Rohsoda.

Wo erheblich größere Schmelzposten als 150 kg Sulfat mit entsprechender Kohle und Kreide verschmolzen werden, also in den großen französischen, früher auch in Deutschland üblichen Oefen, da muß man eben mehrere Arbeiter anstellen. Schon oben S. 430 ist darüber Näheres angegeben, und ist auch ausgeführt worden, daß diese Einrichtung gegenüber der englischen Schmelzarbeit mit kleineren, aber häufigeren Ladungen in jeder Beziehung, selbst in Bezug auf Brennmaterialverbrauch, im Nachtheil steht. Statt sechs größerer Ladungen macht man in England bei zwölfstündiger Schicht je 24 Schmelzen in 24 Stunden, bei achtstündiger Schicht 27 Schmelzen. Am Tyne sind diese immer auf 150 kg Sulfat gestellt, eher etwas mehr; in Lancashire findet man auch öfters kleinere Schmelzen von 125 kg Sulfat, macht aber auch einige mehr von denselben im Tage.

Als Beispiele der Arbeitsweise auf dem Continent kann ich (aus 1878) anführen: 1. 18 Operationen zu 250 kg Sulfat, 2. 24 Operationen zu 170 kg Sulfat (diese Fabrik ist fast ganz nach englischem Muster eingerichtet), 3. ? Operationen à 200 kg Sulfat, 4. 16 Operationen à 330 kg Sulfat (französisches System), 5. 10 Operationen à 540 kg Sulfat (gleichfalls französisches System); davon werden je 270 kg auf einmal ausgezogen.

Verschiedene Verbesserungen des Schmelzprocesses sind vorgeschlagen worden. Leighton (Engl. Pat., 12. April 1836) will Kreide und Kohlenklein in einer mit Ziegeln ausgelegten Eisenpfanne, die den Boden eines Flammofens bildet, mit Durchleitung von Dampf erhitzen und das Sulfat erst später darauf geben.

Stevenson und Williamson nahmen am 31. Dec. 1855 ein Patent, wonach zuerst Kreide und Kohle mit einander erhitzt werden, und das Sulfat erst eingeführt werden soll, wenn die anderen Materialien schon weit genug erhitzt sind, damit die Zersetzung bald eintreten kann. Die Vortheile des Verfahrens sollten die sein, daß weniger Sulfat durch den Zug weggeführt, weniger Soda durch „Hitze und Oxydation verflüchtigt“ wird, eine geringere Tendenz zur Bildung von Cyannatrium und anderen unangenehmen Verunreinigungen vorhanden ist, und die entstehende rohe Soda sich leichter auslaugen läßt. Obwohl es sich nicht leugnen läßt, daß wenigstens einige dieser Vortheile durch das Verfahren erreicht werden dürften, so hat es sich doch in die Praxis bei Handöfen nicht eingeführt, jedenfalls weil dabei zu viel Zeit verloren geht; dagegen ist es in den Händen der Erfinder das Mittel gewesen, die rotirenden Oefen auf den Punkt zu bringen, daß sie sich praktisch einführen und dauernd behaupten konnten (vgl. unten).

Gaskell patentirte am 12. April 1875 den Vorschlag, zuerst nur das Sulfat auf den Herd des Ofens zu bringen und erst, wenn dieses gesintert ist, Kreide und Kohle zuzusetzen; dieser Vorschlag beruht auf einer Verkennung der Reaction im Sodaofen, für welche es gar nicht wünschenswerth ist, daß das Sulfat, wie es in jenem Falle geschehen wird, in Stücke zusammenbacke, und es wird dabei auch viel Verlust durch Einsaugen desselben in die Ofensohle entstehen.

Die Verfahren von Mactear, sowie dasjenige von Péchiney und Weldon, welches letztere ganz neue Gesichtspunkte eröffnet und die Reihenfolge des Eintragens der Rohmaterialien wesentlich modificirt hat, sollen erst bei den rotirenden Sodaöfen besprochen werden, für die sie wesentlich bestimmt sind; doch ist namentlich das combinirte Péchiney-Weldon'sche Verfahren (Eintragen von etwas frischem Natriumsulfat und Kalksteinstaub zu Ende der Operation, zur Zerstörung der Cyan- und Schwefelnatriumverbindungen) auch für Handöfen anwendbar und daselbst vom größten Vortheil.

Der Zug der Sodaöfen muß sorgfältig regulirt werden. Vor allem muß man freilich genug Zug, also einen genügend hohen und weiten Schornstein und entsprechende Leitungscanäle haben — eine Bedingung, der namentlich in kleinen Fabriken durchaus nicht immer entsprochen wird, deren Vernachlässigung sich aber stets durch quantitativ und qualitativ ungenügende Arbeit rächt. Freilich darf man auch nicht zu viel Zug anwenden; dann wird einmal die Masse leicht gar zu heiß, es werden viel Kohlen unnütz consumirt, die Schmelzen „verbrennen"

Fig. 192.



leicht, und man verliert viel Sulfat durch mechanisches Fortreißen. In allen Fabriken sollte gerade darauf viel Gewicht gelegt werden, daß die Arbeiter ihre Zugregister nie selbst ändern dürfen. In einer Fabrik sah Verfasser die Arbeitsthür mit dem (vertical gestellten) Zugregister durch Rollen und Kette in der Art verbunden, daß beim Aufziehen der ersteren das letztere niederging; dadurch wird das gerade beim Umarbeiten viel leichter stattfindende Fortreißen von Sulfat durch den Zug und zugleich auch das Einströmen von kalter Luft verringert. Freilich wird dadurch die dem Arbeiter so lästige strahlende Hitze noch vergrößert.

Die eisernen Wagen, die man in England zum Ausziehen der Schmelze braucht, und die daselbst „bogies" genannt werden, sind in Fig. 192 dargestellt. Sie bestehen aus 6 mm starkem Kesselblech; die seitlichen Bleche sind mit dem höheren Endstück durch Winkeleisen verbunden; vorn dient nur eine Aufbiegung des Bodens zur Begrenzung des Kastens. Diese Form ist so gewählt, weil sich dabei erfahrungsgemäß die Brode nach dem Erstarren am leichtesten ablösen und ausstürzen lassen, indem man den Wagen mit dem vorderen Ende herabfallen läßt, die Handgriffe nach oben stößt und somit den Inhalt nach vorn überfallen läßt; allenfalls hilft man durch Schlagen mit einem Eisenstück auf den Boden

nach. — Die Kästen selbst sind für Schmelzen aus 150 kg Sulfat 0,94 m lang und 0,865 m breit; hinten 0,33 m und vorn 0,08 m tief. Der Boden ist mit den Seiten durch Bänder verbunden, welche an den letzteren angenietet sind und durch den ersteren mit einem angeschmiedeten Schraubengewinde durchgehen, so daß sie unter dem Boden durch Muttern befestigt werden können. Die Kästen ruhen auf einem starken Rahmen (mit dessen Langseiten die Handgriffe gleich aus einem Stück sind), aus Flacheisen von 22 mm Breite und 50 mm Höhe; dieser ist vermittelst zweier senkrechter Arme mit einer Achse verbunden, deren cylindrische Enden 37 mm stark sind. Auf den letzteren sitzen breite gußeiserne Räder, 355 mm im Durchmesser und 63 mm breit, vorn von einem durch ein Loch der Achse gesteckten Nagel gehalten. Die Achse ist nicht genau in der Mitte des Kastens, sondern etwas mehr von seinem vorderen (niedrigeren) Ende entfernt angebracht, so daß er leichter nach vorn herüberfallen kann. Diese Wagen werden nicht wie Schiebkarren gestoßen, wozu die Last zu schwer ist, sondern von dem Schmelzer an den Handgriffen gezogen, wobei, wenn die Hüttensohle nicht mit Eisenplatten belegt ist, ein Hülfsarbeiter von hinten durch Stoßen mit einer Eisenstange hilft.

Die Sodaschmelzen (Brode) werden aufrecht mit dem dünneren Ende nach unten zuerst an eine Wand, die späteren an die früheren angelehnt; man muß dafür Raum genug haben, um mindestens die Arbeit von zwei, besser von drei und mehr Tagen aufstellen zu können. Man stürzt sie aus den Wagen aus, sobald sie hinreichend erstarrt sind; gewöhnlich gerade ehe man den Wagen zum Ziehen der nächsten Ladung braucht, also etwa $^3/_4$ Stunden nach dem Ziehen der in ihm enthaltenen Schmelze.

Ueber den Kohlenverbrauch zur Heizung eines gewöhnlichen Sodaofens findet man sehr verschiedene Angaben. So wird z. B. aus der Allhusen'schen Fabrik eine Menge von 650 kg für 1000 kg verarbeitetes Sulfat angegeben, und die eigenen Beobachtungen des Verfassers ergeben dieselbe Zahl, sogar nur bei Anwendung recht guter Feuerungskohle. Freilich sind dabei nur die in England gebräuchlichen losen schmiedeeisernen Roste zu verstehen, bei denen ein großer Verlust an durchfallender unvollständig verbrannter Kohle nicht zu vermeiden ist, und es wird auch für obigen Betrag die sämmtliche Verdampfungsarbeit der Laugen mit bestritten. Wenn die englischen Fabriken ebenso rationelle Feuerungsanlagen wie die Mehrzahl der continentalen besäßen, so würden sie, bei der häufig besseren Qualität ihrer Kohlen, sicher bedeutend bessere als die obigen Resultate erzielen müssen.

In Payen's Précis von 1877, 1, 460 findet sich die Angabe, daß man bei gewöhnlichen Sodaöfen 540 kg, bei rotirenden 370 kg Kohlen pro Tonne Rohsoda braucht; dies würde 864 resp. 592 kg Kohlen pro Tonne Sulfat entsprechen. (Die Angabe für Handöfen ist jedenfalls viel zu hoch.)

Nach derselben Quelle (S. 453) soll man in den großen Oefen von Clément für sechs Ladungen à 935 kg Sulfat täglich 2800 kg Kohlen brennen. Dies wäre genau 50 Proc. des Sulfatgewichtes, also etwas weniger als bei den englischen Oefen; doch kann man für die Genauigkeit dieser Angabe keine Bürgschaft leisten.

Nach F. Fischer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1559) verbrannte man in der Sodafabrik „Egestorff's Salzwerke“ für jede Ladung von 150 kg Sulfat auf einem Treppenroste im Durchschnitt 96 kg Kohle, also für 100 kg 64 kg, was mit den Allhusen'schen und des Verfassers Resultaten völlig übereinkommt; der rationellere Rost scheint also dort keinen wesentlichen Unterschied gemacht zu haben, wenn nicht etwa die Kohle schlechter war.

Nach persönlich von mir im Jahre 1878 gesammelten Notizen würde man jetzt sowohl in Deutschland als auch namentlich in Frankreich bedeutend günstiger arbeiten, als es obige Zahlen erscheinen lassen. So verbraucht z. B. eine rheinische Fabrik für 18 Operationen à 250 kg Sulfat, 2200 kg Saarkohlen einschließlich der Abdampfung der Laugen, also nicht ganz 50 Proc. des Sulfats. Eine nahe gelegene Fabrik verbraucht allerdings von gleicher Kohle mehr, nämlich beinahe 59 Proc. vom Sulfate. Eine dritte deutsche Fabrik verbraucht auf 100 Thle. Rohsoda 21 bis 27, im Durchschnitt ungefähr 23 Thle. Ruhrkohle; dies würde nach gewöhnlichen Annahmen über das Ausbringen an Rohsoda nicht einmal 40 Proc. Kohle vom Sulfat ergeben; es ist daselbst eine Art Gasfeuerung vorhanden, welche den mechanischen Verlust durch die Roste sehr zu verringern vermag. In französischen Fabriken gab man mir an: 1. Auf 100 Rohsoda höchstens 55 Kohle für Feuerung und Mischung zusammen; dies macht etwa 87 Kohle auf 100 Sulfat aus, wovon 32 bis 35 auf die Mischung und der Rest auf die Feuerung kommen. 2. Auf 100 Rohsoda 28 bis 30 Thle. Saarkohle (nur zur Feuerung), also 42 bis 45 auf 100 Sulfat. 3. Nach indirecten, sehr bestimmten Angaben, für deren Zuverlässigkeit ich aber nicht bürgen kann, soll man in einer der besten französischen Fabriken nur 70 bis 75 Thle. Kohle auf 100 Sulfat für Feuerung und Mischung zusammen verbrauchen. Es ist übrigens zu bemerken, daß nicht in allen Fällen genügend Hitze übrig bleibt, um alle Laugen zu verdampfen, und daß die niedrigsten Zahlen (z. B. die oben erwähnte von 40 Proc. des Sulfats bei Gasfeuerung) sich auf diese Weise erklären.

Péchiney hat darauf aufmerksam gemacht (Polyt. Journ. 231, 342), daß es ungemein irrationell ist, nach Art fast sämmtlicher englischer Fabrikanten bedeutend mehr Mischungskohle als nöthig anzuwenden, um dadurch mehr Laugen verdampfen zu können; man macht dadurch aus dem Arbeitsherd einen Feuerherd, und läuft dadurch nur um so viel mehr Gefahr, „verbrannte Soda“ zu bekommen (s. u.).

2. Rotirende Sodaöfen.

Wie oben bemerkt, ist die Arbeit im Sodaofen eine ungemein anstrengende, und es ist nicht immer leicht, sich die erforderlichen Arbeitskräfte zu beschaffen, was denn gerade deshalb oft zu übermäßigen Lohnforderungen und plötzlichen Arbeitseinstellungen geführt hat. Dabei ist doch die zu verrichtende Arbeit gar keine solche, welche man als „intelligente“ bezeichnen könnte; alles, was nöthig ist, ist ein gutes Umrühren der Mischung und allerdings die richtige Beurtheilung des Punktes, wann man damit aufhören und die Schmelze ausziehen soll. Es ist von vorn herein klar, daß der erstere, bei weitem schwerere Teil der Arbeit, das Umrühren der Masse, viel besser und billiger durch Maschinenkraft, als

durch Handarbeit bewältigt werden kann, und daß die einzige, freilich noch sehr schwierige, Frage diejenige der Construction eines passenden Apparates ist. Was den zweiten Theil, die Erkennung des richtigen Endpunktes der Operation, betrifft, so braucht man dazu vor allen Stücken keinen besonders starken, sondern nur einen intelligenten Mann oder Vorarbeiter, und dadurch, daß man mit Maschinenkraft sehr viel größere Partien als mit Handarbeit auf einmal bewältigen kann, wird erstens die Erkennung des richtigen Punktes erleichtert, und wird zweitens die Anzahl der Operationen so verringert, daß ein einziger darin geübter Mann mehrere Oefen bedienen kann, soweit es sich nur um Beurtheilung der Beendigung handelt.

Alles dies ist so klar, daß man mit dem größeren Aufschwunge der Sodafabrikation namentlich in England, wo man diese im größten Maßstabe betrieb und wo zugleich die Handarbeit von jeher am theuersten war, sich bald darauf legte, Maschinenbetrieb in diesem Felde einzuführen. Schon 1848 (27. Jan.) wurde von W. W. Pattinson ein Apparat patentirt, wobei der Sodaofen zwei kreisförmige Sohlen hatte, durch deren Centrum gußeiserne stehende Wellen gingen, welche unterhalb der Sohle in einem Lager rotirten; die Wellen waren durch einen Kranz von Mauerwerk davor geschützt, daß die Materialien mit hinunter gelangten. Sie trugen horizontale Querarme mit Rührpflügen, und um das Gußeisen vor dem Schmelzen zu bewahren, war sowohl in der senkrechten Welle als in den horizontalen Querarmen ein doppeltes schmiedeeisernes 25 mm weites Rohr eingegossen, durch welches beständig ein Strom kalten Wassers circulirte. Die Rührpflüge waren sehr sinnreich eingerichtet, um ein möglichstes Durcharbeiten der Masse zu bewirken, und konnten durch Umkehren der Bewegung zum Ausräumen der fertigen Schmelze aus dem Ofen benutzt werden. Wie man sieht, stimmte dieses Princip fast genau mit dem viel später von Jones u. Walsh für die Sulfatfabrikation (S. 179) benutzten Apparate überein.

Der Pattinson'sche Ofen wurde im Großen versucht, mußte aber bald wegen zu schneller Abnutzung der arbeitenden Theile aufgegeben werden, und soll daher hier nicht erst abgebildet werden.

Das richtige Princip, nämlich den Ofen selbst cylinderförmig zu machen und rotiren zu lassen, wurde am 13. April 1853 von Elliott und Russell patentirt (vergl. Polyt. Journ. **131**, 441). Dieser Ofen wurde auch bald nach seiner Erfindung in der Tennant'schen Fabrik bei Glasgow versucht, mußte aber wieder aufgegeben werden, weil er zu klein und unvollkommen construirt war, um mit der damals noch viel billigeren Handarbeit concurriren zu können. Auch zeigte sich die Schwierigkeit, daß die darin erhaltene Rohsoda steinhart war und sich selbst mit Anwendung sehr heißen Wassers nicht vollständig auslaugen ließ. Die Sache wurde jedoch von Stevenson u. Williamson (den Besitzern der großen Jarrow Chemical Works zu South-Shields) wieder aufgenommen und so lange verfolgt, bis sie erstens die Construction durch eine Menge von Verbesserungen im Einzelnen vervollkommnet und die Reparaturen auf ein Minimum herabgedrückt hatten, und bis sie zweitens die Art des Arbeitens selbst durch Einführung der schon oben (S. 447) erwähnten Abänderung so verbessert hatten, daß die Rohsoda sich besser auslaugen ließ. Indem sie nämlich zuerst die Kreide

und einen Theil der Kohlen einführten und einige Zeit der Hitze und Rotation des Ofens aussetzten, bis die Kreide theilweise in kaustischen Kalk übergegangen war, und dann erst das Sulfat mit dem Rest der Kohle eintrugen, und die Arbeit bis zum Schlusse fortsetzten, erreichten sie Folgendes: Der Aetzkalk blieb zum Theil noch in der Soda und verursachte, wenn diese mit Wasser zusammenkam, durch sein Löschen und Anschwellen ein Bersten der sonst steinharten Masse, so daß das Auslaugewasser viel leichter in sie eindringen und die Soda daraus ausziehen konnte. (Es ist übrigens gewiß, daß der größte Theil des zuerst gebildeten Aetzkalkes bei der späteren Erniedrigung der Temperatur durch Eintragen des Sulfats wieder in Calciumcarbonat übergehen wird; gerade darum ist Mactear's Verfahren vielleicht rationeller, worüber man unten vergleiche.)

Die von Stevenson u. Williamson angegebenen Vortheile des Cylinderofens sind folgende:

1. Die ununterbrochene Bewegung des Ofens bewirkt eine ganz gleichförmige Erhitzung seines Inhaltes, so daß kein Theil der Beschickung überhitzt, und der Verlust an Soda durch Verdampfung sehr vermindert wird.

2. Das Durcharbeiten der Beschickungsmaterialien geschieht, ohne daß der Ofen zur Einführung von Gezähen geöffnet wird, folglich ohne daß während des Durcharbeitens Luft durch den Ofen gesaugt wird, so daß in ihm immer eine sauerstofffreie Atmosphäre herrscht[1]).

3. Da der Ofen in derselben Zeit viel mehr Arbeit als ein mit Handarbeit betriebener verrichtet, so genügt eine kleinere Anzahl geschickter Arbeiter; die Gefahr schlechter Arbeit wird vermindert, und eine vollständigere Zersetzung des Sulfats durch die vollkommenere Mischung bewirkt.

4. Der Verlust von Soda durch Absorption in der Ofensohle fällt weg, und da bei dem Durchmischen keine Gezähe benutzt werden, so wird die Oberfläche der Ziegelfütterung viel weniger durch die Arbeit angegriffen, als die Sohlen gewöhnlicher Handflammöfen.

In der Praxis hat es sich herausgestellt, daß man wegen der besseren Durchmischung und Zersetzung des Sulfats eine stärkere Soda gewinnt. Während man bei Handöfen nur im besten Fall 99 Proc. des Sulfats zersetzt, ist dies beim Cylinderofen regelmäßig der Fall; oft noch mehr. Dagegen war freilich lange Zeit noch die mechanische Beschaffenheit der rohen Soda ein Stein des Anstoßes, welcher es sogar bewirkte, daß manche Fabriken die schon eingeführten Cylinderöfen wieder aufgaben. Einmal hatte man anfangs nicht Uebung genug darin, den richtigen Zeitpunkt zur Beendigung des Processes genau zu treffen; die Schmelze wurde daher meist überhitzt und schon darum zu dicht und zu schwer auszulaugen. Dann aber bringt gerade das so viel vollkommenere Durcharbeiten beim Rotiren im Cylinderofen es mit sich, daß das Gas aus der Masse schon

---

[1]) Bei den Versuchen von Fr. Fischer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1559) fand sich stets Sauerstoff in der Ofenluft vor, auch bei geschlossener Thür, meist 6 bis 7 Proc.; nur einmal fiel der Sauerstoff auf 3,3 Proc. Von Kohlenoxyd fand sich nur einmal eine zweifelhafte Spur, unmittelbar nach dem Schüren des Feuers, vor; dabei noch 7,6 Proc. Sauerstoff. Allerdings waren diese Versuche nur mit Handöfen gemacht.

im Ofen selbst fast ganz ausgetrieben wird, und die Masse nicht blasig und porös, wie die Handschmelze, herauskommt. Dadurch wird sie eben sehr schwer auszulaugen, und man erlitt anfangs immer einen größeren Verlust an Natron als bei der Handschmelze. Die unermüdlichen Versuche des Herrn J. C. Stevenson brachten es aber endlich dahin, neben Vervollkommnungen der mechanischen Construction auch die Arbeit im Ofen und die Auslaugungsmethode so zu verbessern, daß allmälig alle Schwierigkeiten besiegt wurden. In Lancashire wurden die ersten Drehöfen neueren Systems, die wirklich zu bleibender Arbeit kamen, erst im Jahre 1868 gebaut. Noch im Jahre 1869, als der Verfasser über die rotirenden Sodaöfen eine Mittheilung machte (Polyt. Journ. **194**, 229; Wagner's Jahresb. f. 1871, S. 230), mußte er berichten, daß die Frage, ob Handöfen oder Cylinderöfen besser seien, noch nicht spruchreif war; daß damals der größere Theil der Fabrikanten am Tyne selbst, also in unmittelbarer Nachbarschaft der Erfinder, noch nichts von den Cylinderöfen wissen wollte, und daß das Urtheil selbst solcher, welche ihn benutzten, ihnen im Allgemeinen nicht günstig war; daß wenigstens die einzige damals mit Sicherheit festgestellte Ersparniß, die des Arbeitslohnes, die Zinsen des viel höheren Anlagecapitals kaum deckte.

Seit jener Zeit indessen hat der Cylinderofen solche Fortschritte gemacht, daß der Verfasser in einem neueren Berichte von 1874 (Polyt. Journ. **215**, 67) schon constatiren konnte, daß man mit den Cylinderöfen jetzt entschieden nicht nur besser, sondern auch billiger als mit Handöfen arbeite. Sämmtliche größeren englischen Fabriken werden schon längst nur mit Drehöfen betrieben und besitzen Handöfen nur zur Aushülfe bei Reparaturen oder für plötzliche größere Herstellungen.

Auf dem Continente führten sich die Drehöfen viel langsamer ein, zuerst in Frankreich bei Kuhlmann, Malétra und Péchiney, erst später in Chauny, wo sie aber jetzt allein herrschend sind. In Deutschland ging Pauli in Rheinau, in Oesterreich Hruschau vor. Seitdem sind die anderen größeren Fabriken nach gefolgt, trotz der großen Kostspieligkeit der Anlage und des Umstandes, daß die Ersparniß an Arbeitslohn nicht so sehr wie in England ins Gewicht fällt.

Eine genaue Abwägung der Vortheile des Drehofens gegenüber denen des Handofens giebt auf Grund ausgedehnter Erfahrungen Stuart, Director der Tennant'schen Fabrik in Hebburn (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 607). Die Ersparniß an Arbeitslohn beträgt bei dem Drehofen 2 sh. auf die Tonne Soda, wovon aber 1 sh. für Mehrkosten an Reparaturen abgezogen werden muß. Größer ist der indirecte Vortheil, der sich aber schwierig in Geld ausdrücken läßt; er besteht namentlich in guter Zersetzung des Sulfats und in Folge davon in größerer Reinheit der Soda und besserem Ausbringen. Ein „Verbrennen" der Beschickung, wie es bei Handöfen oft vorkommt, kann bei Drehöfen nicht eintreten. Da bei diesen viel weniger Arbeiter als bei Handöfen beschäftigt sind, so ist die Ueberwachung viel leichter. Eine Ersparniß an Kohlen und Kalkstein ist nicht vorhanden, und die Reparaturkosten sind, wie schon erwähnt, sogar höher als bei Handöfen; aber die erwähnten indirecten Vortheile haben doch in allen größeren Fabriken den Sieg der Drehöfen entschieden.

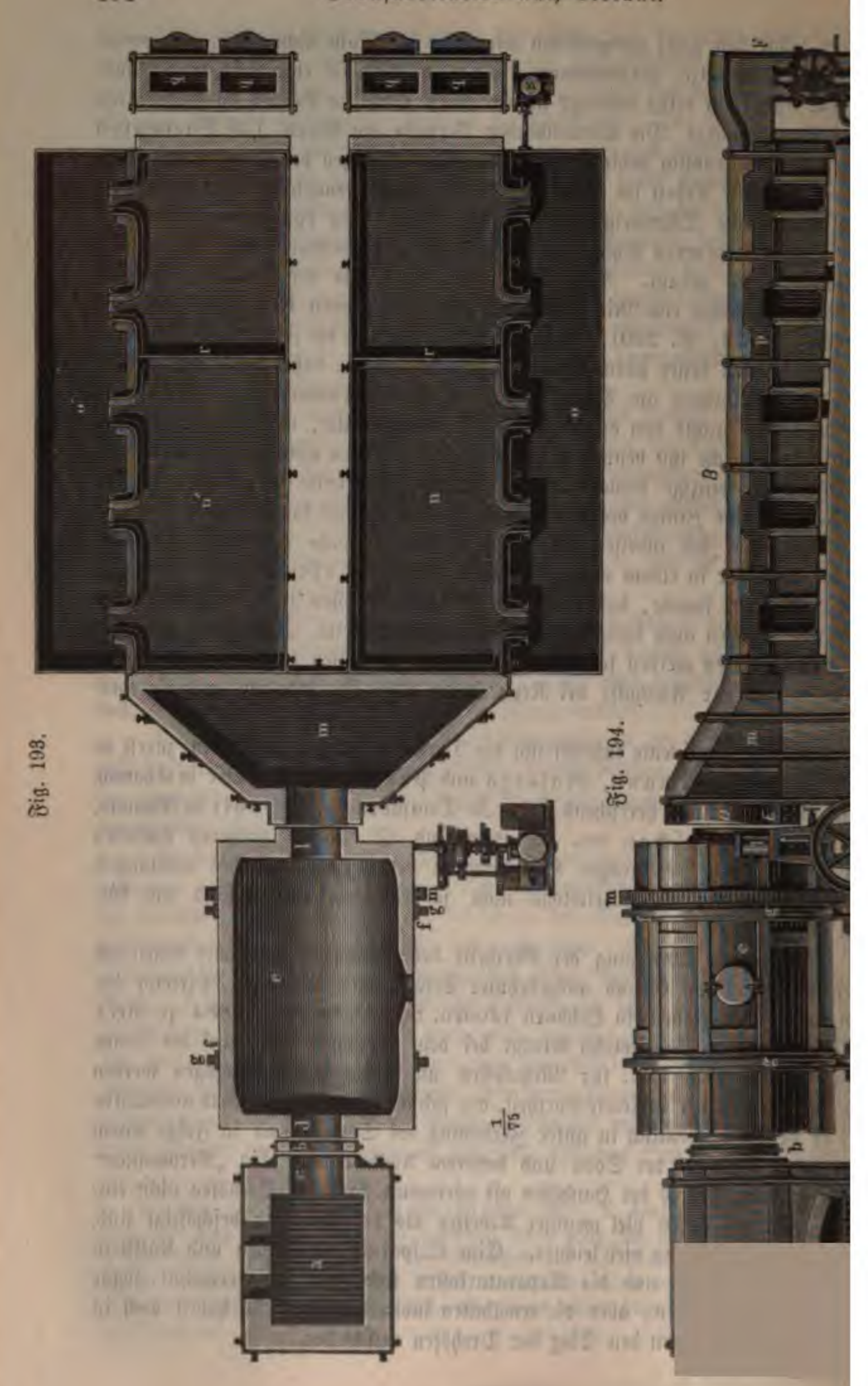


Fig. 193.

Fig. 194.

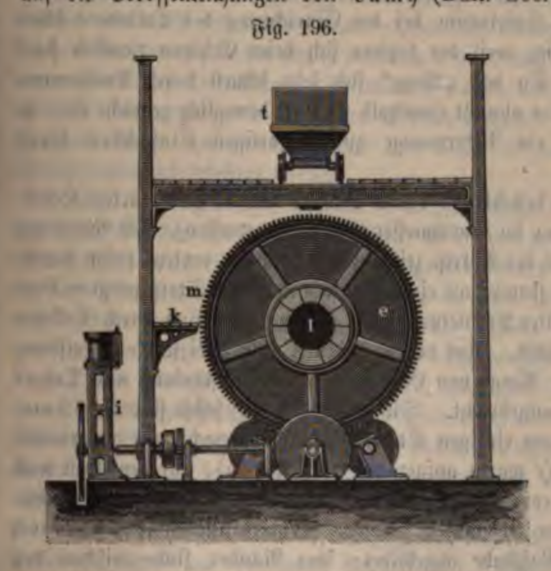
E. K. Muspratt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 409) schätzt die Leistung eines solchen Drehofens gleich der von 10 Handöfen mit 40 Mann Bedienung, und die Zersetzung um 10 bis 15 Proc. besser als bei Handöfen.

In Bezug auf die älteren Formen des rotirenden Sodaofens sei verwiesen auf die Encyklopädie von Stohmann-Kerl (3. Aufl. 5, 337), auf den Hofmann'schen Bericht von 1882, S. 22 (auch Wagner's Jahresb. 1863, S. 216), auf die Veröffentlichungen von Lamy (Bull. Soc. d'Encour. 1869, p. 435; Wagner's Jahresb. 1869, S. 175), Lunge (Polyt. Journ. 194, 229; 215, 67; Wagner's Jahresber. 1871, S. 230; 1875, S. 372), Lemoine (Bull. Soc. d'Encour. 1873, p. 359; Wagner's Jahresb. 1873, S. 257).

Fig. 195.



Fig. 196.



Hier seien nur zwei der neuesten Constructionen abgebildet und beschrieben, nämlich erstens ein Ofen mit gewöhnlicher Rostfeuerung, wie er von Carrick und Wardale in Gatesheid in einer ganzen Reihe von Exemplaren für Fabriken am Tyne ausgeführt worden ist, und ein Ofen mit Gasfeuerung, gebaut von R. Daglish u. Comp. in St. Helens für mehrere Fabriken in Lancashire.

Der erstere Ofen ist dargestellt in Fig. 193 bis 196. Fig. 193 stellt einen Horizontalschnitt nach der Linie *CDEF* der nächsten Figur vor; Fig. 194 einen Längsaufriß; Fig. 196 eine Ansicht des Cylinders selbst von hinten; Fig. 195 einen Querschnitt durch *AB* des Aufrisses.

a ist der Feuerraum, 1,524 m breit, 2,133 m lang und 2,285 m hoch von den Rostträgern bis zu den Widerlagern des Deckgewölbes. Wegen seiner großen Dimensionen hat er zwei Arbeitsthüren zur Beschickung; die Bedienung des Rostes erfolgt nur von unten, wo ein offener Raum dazu ausgespart ist (Fig. 194). Nach dem Cylinder zu hat der Feuerraum eine kreisrunde Oeffnung *c* von 0,83 m lichter Weite, durch welche die Flamme nach dem Ofen gelangt. Vorher aber passirt sie das sogenannte „Auge" *b*, nämlich einen mit Kette, Haken und Flaschenzug aufgehängten, mit Verstärkungsrippe versehenen Ring von Gußeisen, 1,37 m im Durchmesser, gefüttert mit feuerfesten Steinen (wie bei Fig. 193 und 194), so daß ebenfalls eine lichte Weite von 0,83 m bleibt. Diesem „Auge" entspricht dann wieder eine ähnliche Oeffnung *d* in dem Cylinderofen *e* selbst. Das „Auge" schließt nicht dicht an die Kreisöffnungen *c* und *d* an, sondern es bleibt auf jeder Seite ein Spielraum von etwa 25 mm. Auf der Seite des Cylinders ist an und für sich ein kleiner Spielraum nöthig, um seine Umdrehung zu ermöglichen und etwaige Stöße bei derselben nicht auf den Feuerraum fortzupflanzen; man hat aber auch abgesehen davon gefunden, daß ein solcher Zwischenraum nöthig ist, um die erforderliche Hitze in dem Ofen hervorzubringen — vermuthlich deshalb, weil bei der großen Tiefe des Feuerraumes sehr viele unvollständig verbrannte Gase durch den Fuchs *c* gehen, welche einer Luftzufuhr zur Verbrennung bedürfen. Uebrigens ist ein gewisser Spielraum bei der Einrichtung des Cylinders schon darum nöthig, weil der letztere sich beim Erhitzen ziemlich stark ausdehnt. Da das „Auge" sich sehr schnell durch Ausbrennen seines Futters abnutzt (weshalb es eben beweglich gemacht ist), so muß stets ein Reserveauge zum sofortigen Einschieben bereit sein.

Fig. 197.



Der Cylinder *e* selbst besteht aus einem Mantel von 13 mm starkem Kesselblech, 4,725 m lang, 3,10 m im Durchmesser (inwendig gemessen). Die Nähte der einzelnen Bleche sind, wie es der Aufriß zeigt, gegen einander versetzt (nicht durchlaufend); die Bleche stoßen stumpf an einander, mit über den Stoß gelegten Verbindungsstreifen und doppelter Vernietung. Die beiden Enden sind durch T-Eisen und Blechzwickel stark versteift. Auf diesem Mantel sind zwei starke gußeiserne, ausgebohrte und abgedrehte Ringe von Gußeisen *ff* als Verstärkung und Träger für die Bandagen (tires) angebracht. Die Bandagen *gg* selbst sind 0,152 mm breit, 50 mm dick, aus einem einzigen Stücke Gußstahl gemacht, gut ausgebohrt, auf die gußeisernen Sitze *ff* warm aufgezogen (shrunk on), auf denselben noch außerdem mit abgedrehten conischen Bolzen befestigt, und schließlich so abgedreht, daß sie auf den V-Scheiben *hh* laufen können. Letztere sind in Fig. 197 noch besonders im größeren Maßstabe abgebildet; ihre Ränder sind zwischen den Flantschen 178 mm breit und in der Mitte um 7 mm vertieft, so daß im Querschnitt die Form eines sehr flachen V herauskommt. (In der Zeichnung ist dies etwas übertrieben.) Der Zweck davon ist der, daß der Ofen auf den Frictionsscheiben *hh* ganz genau und ohne seitliche Bewegung läuft. Früher, als man die gewöhnlichen oder etwas conischen Eisenbahnradreifen benutzte, zeigte es sich, daß beim Rotiren der Ofen etwas seitlich hin- und herrückte, bis er an den

Flantsch (Radkranz) anstieß, und dies verursachte natürlich viel Unbequemlichkeiten und Reparaturen. In Lancashire wendet man eine der Scheiben mit doppeltem Radkranz, die andere ganz glatt, beide mit ebenen Laufflächen an, aber auch hier zeigt sich der (durch die V=Scheiben vermiedene) Uebelstand, daß der Ofen hin- und herrückt, bis er an den Flantschen anstößt.

Früher machte man die Bandagen, weil die aus einem Stücke bestehenden, warm aufgezogenen, sich durch die abwechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung leicht lockerten und die Bolzen zum Abbrechen brachten, zuweilen aus Segmenten mit diagonalen, abgeschliffenen Stößen; die Befestigungsbolzen hatten darin versenkte Köpfe und gingen durch ein oblonges Loch in dem gußeisernen Verstärkungsringe *f*; dadurch konnte eine Expansion ohne Springen der Bolzen stattfinden. Aber auch dieses System hatte große Uebelstände, und es wurde daher durch die gußstählernen, in einem Stücke aufgezogenen Bandagen ersetzt.

Die Frictionsscheiben *hh* sind entweder aus Gußstahl, ausgebohrt und abgedreht, oder aus Hartguß mit abgeschmirgelter Peripherie. Sie sind wie Eisenbahnräder central ausgebohrt und mit 113 mm starken schmiedeeisernen fest darin sitzenden Achsen versehen, welche auf besonderen an das Fundament angebolzten, sehr starken Lagerböcken in bronzenen Lagerschalen rotiren. Zur Fundamentirung der Lagerböcke, der Maschine und des Vorgeleges dienen sehr starke hohl gegossene Gußeisenträger, welche fest zusammengebolzt und mit dem aus großen Steinblöcken oder noch besser aus Cement=Beton in einem Stücke bestehenden, höchst soliden Fundament in der Weise verbunden sind, daß das Ganze ein einziges und unveränderliches Bett bildet. In anderen Fällen wählt man eine Gußplatte von 63 mm Dicke, welche in mehreren Stücken gegossen ist, die durch warm aufgezogene Reifen zusammengehalten und durch 37 mm starke Bolzen auf dem Steinfundament befestigt werden.

Die dazu gehörige stehende Dampfmaschine *i* hat einen Cylinder von 0,312 m Durchmesser und 0,355 Hub; sie ist mit doppeltem Vorgelege versehen, so daß man durch einen einfachen Hebelgriff entweder eine Umdrehung des Ofens in vier Minuten, oder fünf Umdrehungen in einer Minute (gewöhnlich wird nur eine Umdrehung pro Minute auch für die schnelle Bewegung genommen) bewirken, oder auch durch Umsteuerung die entgegengesetzte Umdrehung hervorrufen kann. Die betreffenden Hebel und Handräder sind sämmtlich von einer Plattform *k* aus zugänglich, welche sich am hinteren Ende *l* des Ofens befindet. Die Ein- und Ausrückung wird durch eine starke Frictionskuppelung bewirkt. Jeder Cylinderofen muß seine eigene Maschine haben, weil man sonst seine Bewegungen nicht mit hinreichender Sicherheit beherrscht.

Das Vorgelege wirkt auf das Zahnrad *m*, welches um den Cylindermantel herumgeht, und an ihm durch Lappen und Schraubenbolzen unverrückbar fest gemacht ist. Es wurde früher öfters in mehreren zusammengeschraubten Segmenten construirt, neuerdings aber meist aus einem Stücke gegossen. Die schnelle Bewegung wird direct von dem Krummzapfen durch eine Welle erhalten, an der eine Schraube ohne Ende angebracht ist, welche in das große Zahnrad eingreift; die langsame Bewegung erhält man durch Verschieben der Frictionskuppelung, so daß das reducirende Vorgelege zwischen die Hauptwelle und das große Zahnrad eintritt.

Inwendig ist der Cylinder mit einem Futter aus den besten feuerfesten Steinen versehen, welches in der Mitte 0,229 m stark ist, aber nach den Enden zu stärker wird (0,48 m), so daß das Innere des Cylinders die Gestalt eines Fasses gewinnt. Diese Anordnung ist getroffen, um namentlich beim Ausleeren der Schmelze nichts in den Ecken sitzen, sondern alles durch das Mannloch auslaufen zu lassen. In dem Ziegelfutter sind zwei horizontal der Länge des Cylinders nach laufende Reihen in Chamotteblöcken angebracht, welche im Centrum 0,35, an den Enden 0,23 m über das Futter herausragen und „Brecher" genannt werden; indem beim Rotiren die Beschickung an diese Brecher anstößt und sie passiren muß, wird sie gründlich gemischt und alle ihre Theile werden dem Feuer ausgesetzt; die Brecher lassen die Masse gewissermaßen in Cascadenform herabfallen. Das Mannloch ist 0,457 m im Durchmesser und durch einen eisernen Deckel verschlossen, welcher durch Antreiben eines oder zweier Keile hinreichend dicht gemacht wird; man kann diese Keile von oben losschlagen, wenn der Cylinder entleert werden soll, und den schon vorher mit seiner Handhabe an einer Kette aufgehängten Deckel abheben.

Der Eintrittsstelle der Flamme gegenüber liegt in der entsprechenden Endwand des Cylinders die Austrittsöffnung *l*, von gleicher Größe wie *d*. Sie communicirt, aber ohne ein „Auge", mit der Flugstaubkammer *m* — ein Apparat, der bei dem heftigen Zuge in den Cylinderöfen nicht zu umgehen ist, und der auch groß genug gemacht wird, um von daher zwei parallellaufende Abdampfpfannen *n* und *n'* zu bestreichen. Die Flugstaubkammer hat eine Länge von etwa 2 m, eine Breite zunächst dem Ofen von etwa 2 m, an der den Pfannen zugekehrten Seite von 5,5 m (im Lichten) und eine Höhe von 3,35 an der Ofenseite, von 2,30 m an der Pfannenseite; oben ist sie durch ein sich gegen die Pfannen absenkendes Gewölbe bedeckt, an den Seiten durch Gußplatten, Säulen und Zugstangen stark verankert.

Die Abdampfpfannen haben jede eine Länge von 8,5 m, eine Breite von 2,44 m und eine Tiefe von 0,837 m an der vorderen, von 0,610 m an der hinteren Seite; ihr Boden ist also nach vorn geneigt, zum leichteren Herausschaffen des Salzes. Sie haben jede fünf Arbeitsthüren. Das Gewölbe über ihnen wird durch ein besonderes Gußstück *pp* getragen. Hinten geht dann das Feuer durch je zwei Züge *qq* mit Registern zur Zugregulirung in den Schornstein. Da die rotirenden Oefen sehr starken Zug brauchen, so giebt man gewöhnlich etwa je zweien ihren eigenen Schornstein von etwa 1,8 m Durchmesser und 30 m Höhe.

Häufig findet sich auf dem Pfannengewölbe noch eine offene Blechpfanne zum Vorwärmen der Laugen, aus welcher die eigentlichen Verdampfpfannen *nn'* erst gespeist werden.

Häufig sind die Abdampfpfannen durch eine Querscheidewand *r* in zwei ungleiche Abtheilungen getheilt; die größere, vordere, dient zur Verdampfung der frischen Sodalaugen; die kleinere, hintere, dagegen zur Verdampfung der aus dem Salzfilter heraufgepumpten Mutterlaugen. Man kann durch diese Trennung in der ersten Abtheilung eine vorzüglich starke Soda (bis 96 Proc. stark) erhalten; die hintere Abtheilung giebt noch 85- bis 90 procentige Soda. Manche

der sorgfältigsten Fabrikanten bekommen sämmtliche Revolverasche 96 Proc. stark; andere behaupten sogar 98 Proc. zu bekommen, aber bei der notorischen Unzuverlässigkeit der „Liverpooler“ Analysen ist dies nicht als sicher anzunehmen.

Bei ganz großen Oefen habe ich Pfannen von 30 m Länge gesehen, und zwar mit sattelförmigem Boden. Auch habe ich Thelen'sche Pfannen (Cap. 12) angehängt gefunden.

Vor den Pfannen stehen die Salzfilter *oo*, von derselben Länge wie die Pfannen, 1,52 m breit, 0,61 m tief bis zu dem durchlöcherten Doppelboden, und unter diesem am einen Ende noch 0,15, am anderen 0,35 m tief; der untere Raum steht mit der Pumpe *s* in Verbindung (hier als Dampfpumpe construirt), welche die durch den Siebboden abfließenden Mutterlaugen wieder in die hintere Abtheilung der Verdampfpfannen zurückschafft. Um auch das Salz aus den beiden Abtheilungen getrennt halten zu können, müssen in dem Salzfilter ähnliche Scheidewände, wie in den Pfannen, vorhanden sein. Vgl. hier auch die neue, von Stevenson patentirte Einrichtung der Salzfilter, S. 440.

Ueber die rotirenden Oefen läuft eine besondere Eisenbahn, getragen von besonderen Trägern, welche auf Consolen der das Dach stützenden Säulen ruhen, wie es Fig. 196 deutlich zeigt. Auf diesen laufen die eisernen Wagen *t*, welche die Beschickung enthalten, und vermittelst eines temporär aufgesetzten Trichters in den für diesen Zweck mit dem offenen Mannloch nach oben gestellten Cylinder einschütten. Zur Füllung dieser Wagen ist gewöhnlich eine besondere Maschine mit Aufzug vorhanden, wenn man nicht Niveaudifferenzen benutzen kann. Um alles dieses unterbringen zu können, muß das Gebäude von der Sohle bis zum Dachgebälk 9 m hoch sein.

Eine andere, kleinere Eisenbahn läuft unter dem Cylinderofen, senkrecht zu seiner Achse fort; auf dieser stehen die Entleerungswagen, durch Kuppelungen mit einander verbunden, in einer fortlaufenden Reihe, und werden beim Umstürzen des Cylinders einer nach dem anderen gefüllt, indem man sie mittelst einer um eine stehende Welle (Erdwinde) gehenden Kette langsam unter dem Ofen wegzieht. Die Wagen [Fig. 198 und 199 a. f. S. (die eingeschriebenen Maße sind englische)] sind so gebaut, daß ihre oberen Ränder dicht an einander stoßen, wie es Fig. 201 und 202 zeigen, damit von der Schmelze nichts zwischen ihnen verloren gehe. Es sind von diesen Wagen etwa 12 für jede Füllung des Ofens erforderlich. Sie sind am Boden 1 m breit und 0,685 m lang, oben 1,3 m breit und 1 m lang und 0,229 m tief, so daß sie Kuchen von letzterer Dicke liefern.

Die Kosten eines Drehofens von obiger Größe mit Dampfmaschine kann man auf 40000 Mk. anschlagen. Dazu kommt noch etwa 2000 Mk. für Fundament, 10000 Mk. für Verdampfpfannen und Salzfilter und 4000 Mk. für Mauerwerk; die Kosten für Eisenbahn, Kippwagen, Gebäude und Schornstein sind hier nicht einbegriffen.

Ein mit Gas geheizter rotirender Ofen, wie er von R. Daglish u. Comp. in der Fabrik der British Alkali Comp. (Sullivan u. Comp.) zu Widnes

errichtet worden ist, ist in Fig. 200 bis 202 dargestellt. Der Cylinder hat hier 2,743 m im Durchmesser auf 4,87 m Länge. Er wird von einer achtpferdigen Dampfmaschine getrieben, und zwar entweder so, daß man eine Umdrehung in 20 Minuten oder in einer Minute machen kann. Die Erhitzung erfolgt durch Generatorgas, welches in dem betreffenden Falle durch Siemens'sche Generatoren erzeugt wird. *AA* zeigt den Gascanal, *BB* das Einlaßventil und die Fortleitung des Gases, *CC* den Verbrennungsraum, *DD* die Einströmung für die erhitzte Luft, *E* den Expansionsring (das Auge). *FF* ist der Cylinderofen selbst, *G* seine Mannlochthür; *II* die Frictionsrollen, *HH* die Frictionsringe (Radreifen); *JJ* die Fundamentträger, auf starken Bindeplatten *KK* sitzend. *LL* sind die zur Aufnahme der entleerten Schmelze dienenden Wagen; *MM* die Dampfmaschine, welche den Cylinder umdreht und zugleich auch die Entleerungswagen *LL* fortbewegt (diese Bewegung wird sonst meist durch Handarbeit vermittelst einer Erdwinde verrichtet); *NN* der Luftcanal, durch welchen die von der Abhitze des Ofens geheizte Luft in den Verbrennungsraum geht; *OO* der gußeiserne Erhitzungsapparat für dieselbe.

Fig. 198.

Fig. 199.



Die Gasheizung hat sich übrigens in der hier gezeichneten Art nicht als ökonomisch vortheilhaft bewährt und ist wieder aufgegeben worden; dies liegt aber sicher nicht am Principe der Gasheizung selbst, sondern nur an Unvollkommenheit der speciellen Einrichtung. Namentlich geht dies daraus hervor, daß man zuweilen nicht die nöthige Hitze herausbekam (Weldon, Chem. News, 38, 137), was doch sicher bei einer rationellen Gasfeuerung zu erreichen gewesen wäre!

Wigg (Engl. Pat. Nr. 2259, 1880) verbessert die Generatorfeuerung von Soda-Drehöfen durch Zufuhr von heißer Secundärluft (ein allbekanntes Princip!)

Pauli's Vorschlag (Engl. Pat. Nr. 3825, 1879; Chem. Ind. 1880, p. 354) kann als eine Halbgasfeuerung bezeichnet werden. Er führt der Rostfeuerung eine zur Bildung von Kohlensäure ungenügende Luftmenge zu und läßt die zur

vollständigen Verbrennung des Kohlenoxyds ꝛc. erforderliche Luft erst durch die Spalten zwischen dem „Auge“ und dem Cylinder eintreten, so daß eine neue Entwickelung von Hitze in dem Cylinder selbst hervorgerufen wird. Man muß natürlich den Zwischenraum zwischen den verschiedenen Apparatentheilen in rich-

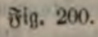


Fig. 200.

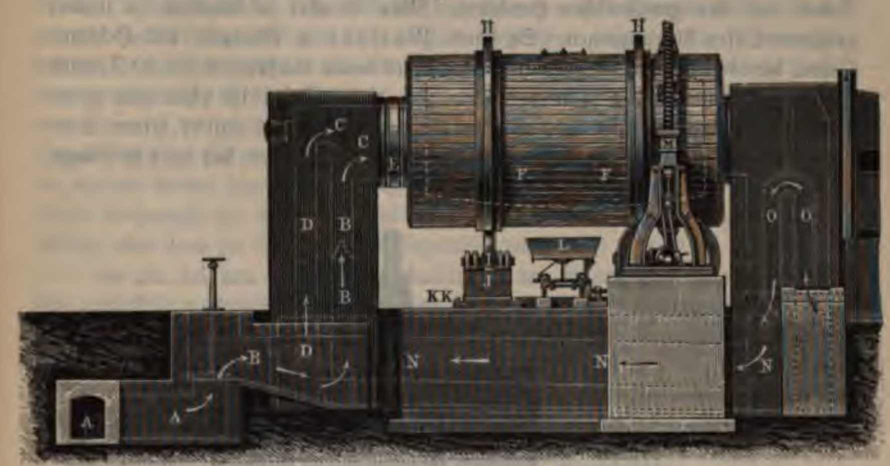
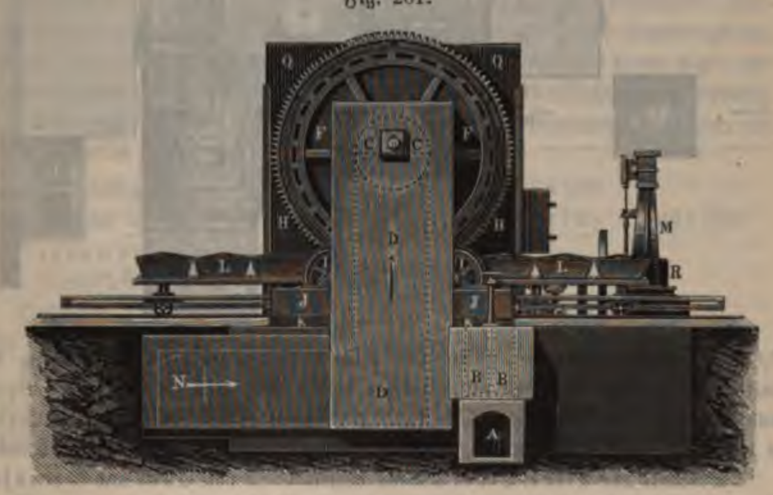


Fig. 201.



tiger Weise reguliren können, um weder zu viel noch zu wenig Luft eintreten zu lassen. — Dieses Verfahren muß als sehr rationell bezeichnet werden, da sonst die bei dem Auge eintretende kalte Luft, wenn sie nicht mehr Dienste zur Verbrennung leisten kann, stark abkühlend auf den Drehofen einwirkt (nicht nur auf das „Auge“, wo sie dies allerdings thun soll).

Ein Patent von Riley (1878) führt zwei an entgegengesetzten Enden befindliche Feuer, einen Abzug in der Mitte und eine Vorrichtung zur Bewegung der Masse im Inneren ein.

Die hier abgebildeten Drehöfen verarbeiten bei dem gewöhnlichen Verfahren 15 bis 18 Tonnen Sulfat in 24 Stunden und entsprechen mithin etwa der Arbeit von vier gewöhnlichen Handöfen. Man ist aber in England zu immer größeren Oefen übergegangen. So baute Mactear in Glasgow und Hebburn Oefen, die es gestatten, mit Zuhülfenahme seines neuen Verfahrens bis 50 Tonnen Sulfat pro 24 Stunden zu verarbeiten. Bei diesen Oefen ist schon von vornherein der eiserne Mantel in Faßform gebaut, so daß das Futter seinen Contouren einfach zu folgen braucht. Der Cylinder in Hebburn hat 5,64 m Länge,

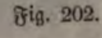
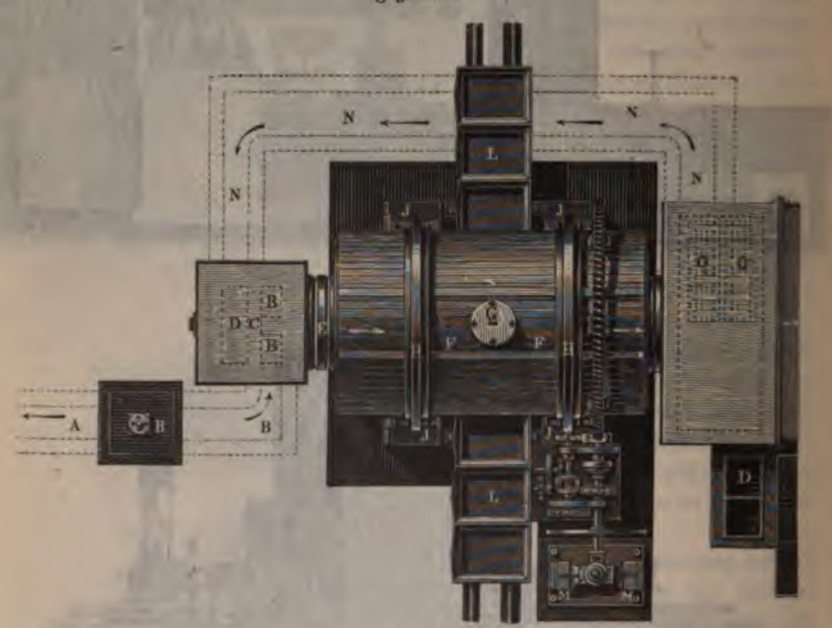


Fig. 202.



3,81 m Durchmesser in der Mitte und 2,59 m Durchmesser an den Enden; der dazu gehörige Feuerungsofen mißt 5,48 m in der Länge und 2,44 m in der Breite und hat drei Schüröffnungen. Die Verdampfpfanne ist 18,3 m lang. Es werden je vier Tonnen Sulfat chargirt, und alle zwei Stunden eine Operation beendet.

Die Widnes Alkali Co. in Widnes erhielt 1882 von Cook und Robinson einen Drehofen, der täglich 80 bis 90 Tonnen Rohsoda liefert, mit einer Feuerung von 5,1 × 3,1 m Grundfläche, die stündlich $1^1/_4$ Tonne Kohle erfordert. Dieselbe Firma erbaute im Jahre 1887 wohl den größten bestehenden Sodaofen, der im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 416 beschrieben und abgebildet ist. Er ist 9,14 m lang und 3,8 m im Durchmesser; im Lichten 8,7 m lang und 3,45 m im Durchmesser. Das Futter besteht aus 16,000 feuerfesten Ziegeln

und 120 Blöcken (Brechern) von je 75 kg Gewicht; die Ziegel wiegen vier Tonnen pro Tausend. Der Feuerherd hat vier Beschickungsöffnungen, der Cylinder drei Mannlöcher. Jede Beschickung enthält 8730 kg Sulfat; dazu auf je 100 Thle. Sulfat 110 Thle. Kalkstein und Schlamm vom Kaustischmachen, und 55 Thle. Reductionskohle; also zusammen für jede Beschickung fast $25^1/_2$ Tonne. In einer Woche (7 Tage) werden etwa 48 Beschickungen = 400 Tonnen Sulfat durchgesetzt, die 270 Tonnen von 60grädigem Aetznatron liefern. Der Feuerungskohlenverbrauch ist 50 Proc. vom Gewichte des Sulfats, während bei einem Drehofen gewöhnlicher Größe 65 Proc. gebraucht wurden; dabei wird genug Lauge von 1,1 auf 1,25 specif. Gew. concentrirt, um drei besonders gefeuerte Aetznatron-Schmelzkessel zu speisen. Ohne dies würde man sieben besonders gefeuerte Kessel für dieselbe Arbeit brauchen, und erspart dadurch 80 Tonnen Kohle pro Woche. Diese Ersparniß an Brennmaterial ist der Hauptvortheil der ungewöhnlichen Größe; aber auch an Arbeit und Anlagekosten wird dabei gespart.

Um die bei den rotirenden Sodaöfen in den Rauchgasen verloren gehende sehr große Wärmemenge besser auszunützen, sind verschiedene Versuche gemacht worden. Ueber die bei Gaskell, Deacon u. Comp. angewendeten Einrichtungen berichtet Hurter ausführlich (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 67). Man führte dort die Feuergase aus dem Cylinderofen nicht, wie in den obigen Beispielen beschrieben und sonst fast allgemein üblich, durch Oberfeuer-Pfannen, sondern erst durch einen Dampfkessel und dann unter eine 11 m lange Abdampfpfanne, konnte sie aber dabei nur auf 550° abkühlen. Um dies zu verbessern, setzte man zur Vergrößerung der Heizfläche in den Feuercanal und die Pfanne Perkins'sche Hochdruck-Wasserröhren ein, die jedoch sehr theuer kamen und im Betriebe große Schwierigkeiten machten. Auch war schließlich dabei die Ausnützung der Wärme kaum höher, als bei dem ungleich billigeren und einfacheren Systeme der Oberflächen-Verdampfung. Es werden nämlich von 840 000 W.-E., welche die Feuerung entwickelt, im Drehofen selbst verwerthet:

Zur Bewerkstelligung der Reaction	188 100	
Entfernt mit der Sodaschmelze	38 760	226 860
Zur Verdampfung verwerthet:		
Im Dampfkessel mit 396 Quadratfuß = 36,8 qm Heizfläche	89 190	
In der Pfanne mit 40 qm Bodenfläche und 33,4 qm Heizfläche der Perkins-Röhren	51 990	141 180
Verlust durch Kamin (Temp. 450°)	138 624	
Anderweitig (durch Differenz)	333 720	472 334
		840 000

Als man die Unterfeuerpfanne nebst Perkins-Röhren mit einer Oberfeuerpfanne von 40,1 qm Verdampfungsfläche vertauschte, verwerthete man in dieser 138 624 W.-E. Mithin übertrug 1 qm Heizfläche bei indirecter Heizung, durch Eisenwandung hindurch, wie im ersten Falle, dessen Anlagekosten 96,75 Mk. waren, 11,23 W.-E., dagegen bei directer Oberflächen-Verdampfung, mit nur 53,75 Mk. Anlagekosten beinahe das Dreifache, nämlich 30,21 W.-E. Hiernach

kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Nutzbarmachung der Abhitze durch **Oberflächen-Verdampfung** weitaus am günstigsten ist.

Die früher allgemein und noch jetzt meist gebräuchliche **Arbeit mit den rotirenden Sodaöfen** ist folgende. Zuerst wird die sämmtliche Kreide und zwei Drittel der Kohle eingefüllt, und zwar die Kreide in großen Stücken, so wie sie von den Schiffen kommt; die große Hitze, welcher sie ausgesetzt werden, bringt in wenigen Minuten die in ihnen enthaltene Feuchtigkeit zum explosionsähnlichen Verdampfen und zertheilt sie viel billiger, als es durch Mahlen geschehen würde. Man läßt dann den Cylinder mit seiner langsamen Bewegung herumgehen, bis ein Theil der Kreide in Aetzkalk verwandelt ist, was sich durch das Auftreten einer bläulichen Flamme von Kohlenoxyd rings um die Arbeitsthür oder wenigstens durch eine Beimischung von Blau in der sonst gelben Flamme zu erkennen giebt.

Die genaue Beobachtung dieser Operation der „Verkalkung" (liming) ist sehr wesentlich, und der Arbeiter, welcher sie zu besorgen hat, muß viel Erfahrung besitzen. Gewöhnlich ist sie nach 1 Stunde bis 1½ Stunden beendigt. Man muß sich sehr hüten, mit dieser Operation weiter zu gehen, als eben nöthig, um beim Auslaugen hinreichend viel Aetzkalk zum Löschen und Auflockern der Brode zu erhalten, anderenfalls entsteht durch die Wirkung des Aetzkalkes viel Aetznatron und es bleibt unzersetztes Schwefelnatrium, welches von Aetzkalk nicht zersetzt wird.

Wenn der richtige Zeitpunkt eingetreten ist, stellt man den Cylinder mit der Arbeitsthür nach oben und läßt nun das Sulfat (welches, wenn es nicht sehr gut und fein ist, durch Walzen zerquetscht sein muß) mit dem Reste der Kohle hineinfallen; dann läßt man wieder langsam rotiren und läßt dabei die Zugregister etwa zehn Minuten herab, damit nicht zu viel Sulfat weggeführt werde. Etwa 25 bis 30 Minuten nach dem Eintragen des Sulfats wird die theilweise Schmelzung desselben durch das Auftreten einer hellgelben Flamme um die Arbeitsthür herum angezeigt. Jetzt wird die langsame Bewegung sofort in die schnelle umgesetzt und nun durch ein Schauloch in dem Pfannengewölbe oder in der Flugstaubkammer der Proceß im Innern regelmäßig beobachtet, wobei man sich zuweilen, um die Augen nicht zu sehr anzugreifen, blauer Gläser bedient. Man bemerkt, wie die Masse allmälig heller glühend wird und statt aus einzelnen Brocken zu bestehen, in einen breiartigen Zustand übergeht; zuletzt schießen auch hellgelbe Strahlen aus ihr heraus, namentlich aus denjenigen Theilen, welche an den Brechern hängen; dies zeigt, daß die Schmelze fertig ist. Die Operation dauert gewöhnlich bei Anwendung von Kalkstein 1¼ Stunden für das Verkalken und 1 Stunde für das Schmelzen, zusammen 2¼ Stunden; bei Kreide 1½ Stunden für das Verkalken und ¾ bis 1 Stunde für das Schmelzen, also 2¼ bis 2½ Stunden.

Nach einem englischen Patente von **Newall** (1. Nov. 1877) erhitzt man den kohlensauren Kalk für sich noch vor dem Eintragen in den Ofen, aber nicht so weit, daß er Kohlensäure verliert, und stürzt dann das ganze Gemenge desselben mit Sulfat und Kohle auf einmal in den Ofen. Das „Verkalken" fällt also hier fort, ebenso wie in **Mactear's** Verfahren (s. u.). Auf 24 Stunden rechnet man zehn Operationen.

Wenn die Schmelze fertig ist, so läßt man den Ofen mehrere Male noch recht schnell herumgehen, um die Masse recht zusammenzuballen und von den Wänden abzulösen, stellt ihn mit der Arbeitsthür nach oben, nimmt diese ab und läßt ihn nun langsam heruntergehen, so daß die Schmelze ausfließt und von den langsam darunter weggezogenen Wagen aufgenommen wird; gewöhnlich füllen sich auf diese Weise etwa neun Wagen. Dann läßt man noch einmal schnell herumgehen, wobei sich wieder etwas mehr Schmelze ablöst und noch zwei bis drei Wagen füllt. Die Schmelze in den Wagen zeigt bei guter Beschaffenheit ganz dieselben gelben Stichflammen („Kerzen"), wie bei der Handarbeit, in großer Zahl über die ganze Oberfläche des Brodes hin herausbrechend.

Die frühere Beschickung des Ofens bestand in der Fabrik zu South Shields aus 1370 kg Kreide mit 535 kg Kohle, gefolgt von 1220 kg Sulfat und 227 kg Kohle; daraus resultirt täglich 18 000 bis 19 000 kg Rohsoda. Bei Allhusen wendete man 1116 kg Sulfat, 1370 kg Kreide und 618 kg Kohle an; im vollen Gange verarbeitete der Ofen pro Woche von sechs Tagen 73 000 kg Sulfat, aber wenn man Stillstände und Reparaturen rechnet, nur etwa 66 Tonnen, also so viel wie drei Handöfen. Der Kohlenverbrauch zum Feuern stellte sich daselbst für beide Arten Oefen gleich, nämlich auf ungefähr 650 kg pro Tonne Sulfat, bei dem Cylinderofen inclusive Dampf; eine Ersparniß bei letzterem liegt in dem Wegfall des Kreidetrocknens und Mahlens und selbstverständlich im Arbeitslohn (etwa eine Mark pro Tonne Sulfat). Man fand daselbst, daß die Cylindersoda sich nicht so gut zur Fabrikation von Krystallsoda eigne, weil sie zu kaustisch ausfiel; diesem wird aber von der neueren Erfahrung widersprochen (s. u.).

In den größeren Oefen, wie sie oben beschrieben sind, wendet man je 1500 kg Sulfat an, täglich also 15 Tonnen, gleich der Production von vier Handöfen.

Später ist man bei Allhusen, in Nachahmung von Mactear, bis auf 80 Thle. Kreide auf 100 Sulfat herabgegangen, was aber jedenfalls, da man dort keinen Aetzkalk zusetzt, große Gefahr mit sich führt, entweder die Rohsoda zu „verbrennen" oder ihr nicht genug Aetzkalk zu geben, damit sie beim Auslaugen bersten kann. In der Fabrik zu South Shields war 1878 das Mischungsverhältniß 100 Sulfat, 90 Kreide, 60 Kohle; aber schon hierbei fand man die Laugen nicht mehr so schwefelfrei wie früher. Zum Feuern braucht man daselbst (nach authentischer Auskunft) 52 Kohle auf 100 Sulfat, daneben noch 10 Kohle für die Dampfmaschine.

Ein Cylinderofen geht durchschnittlich vier Monate, ehe sein Futter erneuert und eine gründliche Reparatur vorgenommen werden muß, was eine Woche dauert. Nur das Futter des als Feuerbrücke dienenden Eintrittsringes, des „Auges" (siehe S. 456), wird schnell ausgebrannt und muß selbst bei Anwendung der besten feuerfesten Ziegel alle drei bis fünf Wochen, manchmal öfter, erneuert werden. Man hat daher stets ein zweites „Auge" vorräthig auf dem Ofen liegen oder an einer Kette aufgehängt, welches man in wenigen Minuten, nach Wegschiebung des abgenutzten „Auges", an dessen Stelle bringen kann.

Die Laugen von guter Cylinderrohsoda sind viel weniger kaustisch als diejenigen aus Handöfen. In Folge davon verlohnt es sich auch meistens nicht, die bei ihrer Concentration fallenden Mutterlaugen auf „Cream-Caustic" (vergl.

Cap. 13) zu verarbeiten, d. h. ohne Kaustisiren mit Kalk, sondern man muß letzteres anwenden, wenn man Aetznatron erzeugen will.

Black und Hill patentirten 1874 eine Abänderung des Verfahrens im Cylinderofen. Statt des „liming“ tragen sie alle Materialien zugleich ein und, weil die dadurch erzielte Schmelze viel zu dicht zur Auslaugung nach dem gewöhnlichen Verfahren ist und auch nicht zerfällt, so schreiben sie vor, dieselbe zu Pulver zu mahlen, in mit Rührwerk versehene Gefäße zu bringen und darin durch Umrühren mit heißem Wasser, Absitzen und Decantiren auszulaugen, mit systematischer Benutzung der Waschwasser. Als Vortheile ihres Verfahrens geben sie an: größere Leistungsfähigkeit des Ofens, geringeren Verbrauch an Kreide und Kohlen; fast völlige Freiheit der Laugen von kaustischem Natron und Schwefelnatrium, letzteres in Folge der ganz unter Controle stehenden Auslaugungstemperatur. Den in die Augen springenden Nachtheil, nämlich die viel kostspieligere und complicirtere Laugerei führen sie freilich nicht mit an, und so steht bis jetzt die ganze Methode nur auf dem Papiere und es scheint auch ihre Einführung nirgends in Aussicht genommen zu sein.

Eine viel wichtigere Verbesserung der Arbeitsweise in den Cylinderöfen rührt von Mactear her (vergl. namentlich Journ. Soc. Arts 1878, p. 559). Man hatte bis dahin die Operation des Verkalkens („liming“) nicht entbehren zu können geglaubt, um das Auslaugen der Rohsoda zu ermöglichen, trotz der Unannehmlichkeit, daß die Trennung der Beschickungen in zwei Theile viel mehr Zeit (und damit Brennmaterial, Capitalaufwand und auch Arbeit) beansprucht, und daß die Beobachtung des Zeitpunktes, wann der richtige Grad des „liming“ erreicht sei, eine ziemlich schwierige und nur erfahrenen und zuverlässigen Leuten anzuvertrauende Aufgabe ist. Der nahe liegende Gedanke, der Beschickung gleich etwas Aetzkalk zuzusetzen, ist selbstverständlich auch ausgeführt worden, hat aber zu keinem günstigen Resultate geführt. Die Bemühungen in ähnlicher Hinsicht von James Mactear, damaligem Director der Tennant'schen Fabrik zu St. Rollox bei Glasgow, hatten aber Erfolg, und man arbeitet seit 1875 in St. Rollox ohne „liming“ mit großem Vortheile gegenüber dem früheren Verfahren. Das bezügliche Patent datirt vom September 1874. Seitdem hat sich das Mactear'sche Verfahren auch in die beiden großen Sodafabrikdistricte (Lancashire und Tyne) und auf den Continent verbreitet. Mactear beschickt den rotirenden Sodaofen sofort mit Sulfat, Kohle und Kreide (oder Kalkstein), und zwar nimmt er von letzterem nur so viel, als dem chemischen Aequivalente entspricht, oder ganz wenig mehr. Die Operation wird dann ohne Unterbrechung fortgesetzt, bis sie fast ganz zu Ende ist, was man an dem flüssigen Zustande der Masse und an anderen leicht zu erkennenden Zeichen sieht. Jetzt wird der Cylinder einen Augenblick still gestellt und eine kleine Menge grob gepulverter kaustischer Kalk (Mactear sagt 10 Proc. vom Gewichte des Sulfats, thatsächlich nimmt man nur 6 Proc., dazu aber noch 14 bis 16 Proc. Asche und Koks von den anderen Feuerungen) wird eingeworfen; man läßt nur wenige Umgänge des Cylinders machen, um den Kalk und die Asche gleichmäßig in der schon fertigen Sodaschmelze zu vertheilen und läßt dann den Inhalt des Ofens auslaufen. Dies ist etwas ganz anderes als der ebenfalls gemachte Versuch, gleich von Anfang an kaustischen Kalk zuzumischen;

der Unterschied ist der, daß der Zusatz von Kalk am Schlusse der Operation der Schmelze keinen Schaden bringt, sondern im Gegentheil ihr nur nützt, indem sie, wie oben beschrieben, durch das Aufschwellen des sich löschenden Kalks porös wird. Auch kühlt der Zusatz des Kalks und der Asche &c. die geschmolzene Masse ab und verhindert ihre Ueberhitzung während der Umwandlung der letzten Antheile des Sulfats. Der Zusatz der Koksrückstände von den Feuerungen hat ebenfalls den Zweck, die Schmelze poröser zu halten; man soll dadurch auch an Mischungskohlen ersparen. Dabei hat man es in der Hand, durch stärkeren oder schwächeren Zusatz von Kalk die Soda mehr oder weniger kaustisch zu machen; das letztere ist z. B. für Krystallsoda höchst erwünscht. Mactear giebt als Vortheile seines Verfahrens folgende an, von welchen sich auch nach mir von anderer Seite gewordenen Mittheilungen die vier ersten als solche bewährt haben: 1. Da man erheblich weniger kohlensauren Kalk anwendet, so kann man in einem Ofen von bestimmter Größe viel mehr Sulfat zersetzen. 2. Da das „liming" fortfällt, so ist die Arbeitszeit eine viel geringere; man kann also in der gleichen Zeit bedeutend mehr Sulfat (50 bis 70 Proc.) in demselben Ofen durchbringen. 3. Man erspart bedeutend an kohlensaurem Kalk (nach Mactear auch an Kohlen, doch ist das kaum richtig). 4. Es bleibt 30 Proc. weniger Auslaugungsrückstand und wird in Folge dessen erheblich weniger Soda als „unlösliche" verloren. Nach Mactear soll man dadurch ferner $2^1/_2$ Proc. an Soda gewinnen, was aber viel zu hoch erscheint. Man hat jedenfalls entsprechend geringere Kosten für Fortschaffung des Rückstandes und leichtere Behandlung desselben für Schwefelregeneration. 5. Da man den Zusatz des Aetzkalks ganz in der Hand hat, so findet man weniger Aetznatron und Schwefelnatrium in den Flüssigkeiten. (Der als Nr. 5 aufgeführte Vortheil hat sich freilich bis jetzt noch nicht bewährt; es wird vielmehr von Praktikern angegeben, daß die Mactear'sche Rohsoda stets etwas mehr, bis 1 Proc., Schwefelnatrium als gewöhnliche Cylindersoda enthalte.) 6. Man hat ein höheres Ausbringen an Soda aus dem gleichen Gewichte Sulfat (auch dieses kann bis jetzt noch nicht als sicher constatirt werden).

Folgender Umstand scheint für das Verfahren zu sprechen. Es ist schon längere Zeit bekannt gewesen und durch genaue Untersuchungen von Scheurer-Kestner entschieden bewiesen worden, daß der Verlust an unlöslichen und im Rückstande verbleibenden Natronsalzen proportional zu der Menge des kohlensauren Kalks in der Mischung ist. Man sollte also aus diesem Grunde einen möglichst geringen Ueberschuß von Kreide oder Kalkstein nehmen, muß aber aus anderen praktischen Gründen davon abweichen und bedeutend mehr als theoretisch nöthig anwenden, weil man sonst entweder ganz unvollständige Zersetzung des Sulfats oder sogar Rückbildung von solchem („Verbrennung" der rohen Soda) zu befürchten hat. Bei den rotirenden Oefen sind letztere Gründe viel weniger ins Gewicht fallend; dafür kam aber wieder das Bedürfniß des „liming" ins Spiel und hielt den Kreidezusatz auf der alten Höhe. Bei Mactear's Verfahren dagegen ist der zuletzt zugesetzte Aetzkalk viel zu kurze Zeit in Berührung mit der Schmelze, als daß sich durch seine Schuld unlösliche Natronverbindungen bilden sollten, und man findet daher nicht nur darum weniger Verlust an Soda, weil man überhaupt weniger Rückstand hat, sondern der Rückstand enthält auch an sich

weniger unlösliches Natron als der gewöhnliche. Als Nachtheil des Mactear'schen Verfahrens, welcher sogar einige Fabriken veranlaßt haben soll, dasselbe wieder aufzugeben, muß man freilich anführen, daß die damit erzeugte Soda nicht so hochgrädig und gut gefärbt ist wie bei dem gewöhnlichen Revolver-Verfahren, weil eben die Laugen schwefelhaltiger sind. Mactear selbst behauptete zwar, ebenso wenig Schwefel in den Laugen wie bei dem alten Verfahren zu bekommen; dies glaubt aber sonst Niemand.

Die Mischung beim Mactear'schen Verfahren nach seinen Angaben ist folgende: 100 Sulfat, 72 bis 74 Kalkstein, 40 Kohle; dazu noch, wie erwähnt, gerade vor dem Ausziehen 6 bis 10 Aetzkalk und 12 bis 16 Kohlenasche. Nach Weldon (Polyt. Journ. **231**, 342) wären übrigens die niedrigsten in der Praxis vorkommenden Verhältnisse: 100 Sulfat, 78,66 Kalkstein, 42,00 Kohle und 6,24 Kalk. Der Kalk kann unter diesen Umständen keine chemische Rolle im Sodabildungsproceß spielen und eben nur als Auflockerungsmittel beim Auslaugen dienen. Wenn man nun Mactear's Mischung mit der seit Leblanc allgemein üblichen (100 Sulfat, 100 Kalkstein, 50 bis 60 Kohle) vergleicht, so fällt das große Minderverhältniß von Kalkstein und Kohle sofort auf, und wir haben S. 396 gesehen, daß der praktische Erfolg von Mactear's Verfahren der Calciumoxysulfid-Theorie den letzten Boden unter den Füßen weggezogen hat.

Zum Feuern braucht man bei Mactear auf 100 Sulfat 50 Kohlen und etwa 10 Kohlen für den Maschinendampf. Der Arbeitslohn beträgt in England pro Tonne Sulfat eine Mark.

Man muß bei der Arbeit nach Mactear freilich den Vorgang sehr sorgfältig überwachen, damit der Kalk und die Asche im richtigen Moment eingeführt werden, wenn nämlich der Proceß im Ofen noch nicht ganz beendigt ist; da man nachher den Ofen nur noch einige schnelle Umgänge machen läßt und sofort ausleert, so wird die Temperatur erst durch die frischen Materialien und dann durch das Ausleeren gerade in dem Augenblicke erniedrigt, wo das gebildete Natriumcarbonat nicht mehr durch einen Ueberschuß von Calciumcarbonat geschützt ist und mithin eine rückgängige Reaction eintreten könnte. Die Reaction wird, wie auch bei dem Handofen, in den die Schmelze aufnehmenden Eisenkarren noch vollends zu Ende geführt werden. Man arbeitet factisch folgendermaßen: anfangs läßt man den Cylinder langsam herumgehen, bis das Sulfat zu schmelzen anfängt; dann kommt schnelles Rotiren, bis die gelben Flammen aus der Masse (welche man durch ein passendes Schauloch mit rothen und gelben Gläsern beobachtet) deutlich hervorbrechen; dann setzt man sofort den grobgepulverten Aetzkalk und die Asche zu, läßt noch fünf Minuten schnell herumgehen und dann auslaufen.

In einer großen englischen Fabrik, die ich 1889 besuchte, zog man es vor, erst das Sulfat und die Kohle, und erst später den Kalkstein einzutragen, also umgekehrt wie bei dem immer noch vielfach üblichen Stevenson'schen Verfahren. Uebrigens sah man auch dort auf die Bildung einer gewissen Menge Aetzkalk in der Rohsoda, da directe Versuche herausgestellt hatten, daß für die Laugerei der Aetzkalk viel wichtiger als eine mehr oder weniger dichte Beschaffenheit der Rohsoda ist.

Manche Fabriken geben jetzt auch die ganze Beschickung auf einmal ein, ohne Nachsatz irgend welcher Art.

Beseitigung der Cyanverbindungen beim Sodaschmelzen.

Während Verfahren, wie dasjenige von Mactear u. A., den Schmelzproceß im Sodaofen behufs Ersparniß an Kohlen, Arbeitslohn und Capitalszinsen beschleunigen wollen, obwohl dies theilweise auf Kosten der Qualität der Soda geschehen muß (vgl. S. 467), so zielt eine andere Reihe von Vorschlägen dahin ab, den Schmelzproceß so zu leiten, daß dabei die Qualität des Erzeugnisses verbessert wird, was allerdings nur durch etwas theureren Betrieb der Schmelzung zu ermöglichen ist. Hierbei handelt es sich weniger um die Grundreaction, d. h. die Umwandlung des Natriumsulfats, da diese bei den rotirenden Sodaöfen ohnedies so gut wie vollständig ausgeführt werden kann, sondern vor allem um die Beseitigung der Cyanverbindungen. Man hat auf diese früher gar nicht geachtet, wenigstens in der Sodafabrikation, während man in der Potaschenfabrikation nach dem Leblanc-Verfahren, wo die Bildung von Cyankalium jedenfalls leichter und reichlicher auftritt, schon längst darauf aufmerksam geworden war.

Von den beiden hier in Frage kommenden Verbindungen spielt das Rhodannatrium, NaNCS, eine sehr unbedeutende quantitative Rolle und scheint auch keinen merklichen Schaden anzurichten. Dagegen verhält sich das Cyannatrium, NaNC, folgendermaßen. Ein Theil desselben wird allerdings beim Lagern der Schmelze an der Luft zerstört, indem es durch deren Feuchtigkeit in ameisensaures Natron und Ammoniak übergeht, welches letztere sich durch seinen Geruch deutlich bemerklich macht:

$$NaCN + 2H_2O = NH_3 + HCOONa.$$

Ein anderer Theil wird schon im Ofen selbst in cyansaures Natron übergehen, das an der feuchten Luft ebenfalls Ammoniak abgiebt und Natriumcarbonat bildet. Aber ein Theil des Cyannatriums bleibt doch unzersetzt und geht während der Auslaugung der Schmelze durch das in dieser stets vorhandene Schwefeleisen oder sonst vorhandenes Eisen in Ferrocyannatrium, $Na_4Fe(NC)_6$, über. Dieser Körper ist bei relativ niedrigen Temperaturen sehr beständig und läßt sich auch nicht durch fractionirte Krystallisation und dergleichen abscheiden, verbleibt vielmehr bei dem Natriumcarbonat und geht erst beim Glühen im Calcinirofen in Natriumcarbonat und Eisenoxyd über. Das letztere giebt der Soda eine unangenehme gelbe oder röthliche Farbe und verringert ihren Verkaufswerth erheblich. Während man das durch Vermittelung des Schwefelnatriums in Lösung gehende Schwefeleisen verhältnißmäßig leicht durch die Operation des „Carbonisirens“ (Cap. 13) entfernen kann, ist dies bei dem durch das Cyannatrium in Lösung gehenden Eisen nicht der Fall, und muß deshalb das Cyannatrium als eine sehr störende Verunreinigung der Rohsoda angesehen werden. Allerdings war das Ferrocyannatrium als Verunreinigung der Laugen schon längst bekannt und waren verschiedene, im 13. Capitel zu beschreibende Versuche zur Entfernung desselben aus den Laugen schon früher gemacht, aber nicht von Erfolg begleitet worden. Erst um 1878 fing man an, das Uebel bei der Wurzel, nämlich im Sodaofen selbst, anzufassen; man

wurde hierzu durch die immer stärker fühlbare Concurrenz mit der so reinen und weißen Ammoniaksoda gedrängt, welche die Consumenten mit der sonst üblichen gelblichen Leblanc-Soda unzufrieden machte.

Derjenige, welcher wohl zuerst die Bedingungen der Entstehung des Cyannatriums sicher erkannte und zugleich einen Weg zu seiner Entfernung schon beim Schmelzen wies, war Péchiney (Engl. Pat. vom 24. December 1877 und 11. Januar 1878; Deutsch. Pat. Nr. 3591; vergl. Lunge, Polyt. Journ. 231, 337). Er zeigte, daß das Cyannatrium zerstört wird, wenn man einer eben fertig gewordenen flüssigen Schmelze im Sodaofen etwas frisches Sulfat zumischt und sie dann sofort herauszieht. Ueberhaupt zeigte er, daß das Cyannatrium erst gegen das Ende der Operation auftritt, wo eben sehr wenig Sulfat mehr vorhanden ist. Wie das Sulfat hierbei wirkt, ist nicht völlig klar. Die einfachste Annahme wäre die, daß das Cyannatrium durch den Sauerstoff des Natriumsulfats zu cyansaurem Natron verbrannt wird:

$$Na_2SO_4 + 4\,CNNa = Na_2S + 4\,CONNa.$$

Weldon (Chem. News. 38, 178) hält diese Annahme für unwahrscheinlich, weil sich in der Rohsoda kein Natriumcyanat nachweisen lasse; doch kann dies nicht als entscheidend gelten, da ja letztere Verbindung bei Berührung mit Wasser so leicht in Ammoniak und Natriumcarbonat zerfällt. Man könnte allerdings annehmen, daß die Verbrennung gleich weiter geht, etwa wie folgt:

$$Na_2SO_4 + 2\,NaCN = Na_2S + Na_2CO_3 + CO + 2\,N.$$

Das nach der eben erwähnten Gleichung entstehende Schwefelnatrium sollte durch noch in der Schmelze vorhandenes Calciumcarbonat zersetzt werden; auch das überschüssig zugesetzte Natriumsulfat sollte noch genügend Calciumcarbonat und Kohle zu seiner Umwandlung in Soda vorfinden. Da dies aber keineswegs immer der Fall sein wird, so erweiterte Weldon (Engl. Pat. vom 11. Januar 1878, Deutsch. Pat. Nr. 2006) das Péchiney-Verfahren dadurch, daß er mit dem am Schluß einzuführenden Sulfat noch etwas Kalksteinstaub zuführte. Die genaueren Mischungsverhältnisse für dieses combinirte Verfahren sind schon S. 428 angegeben worden. Es sei nur noch bemerkt, daß man mit möglichst wenig Reductionskohle in der Beschickung, dagegen bei möglichst hoher Temperatur des Sodaofens arbeiten soll.

Das Bekanntwerden des Péchiney-Weldon-Verfahrens und die für dasselbe gemachte Reclame führte einerseits Widerspruch gegen die von diesen Erfindern gemachten Behauptungen, andererseits eine Menge von Concurrenzerfindungen herbei. Zwischen Weldon und Mactear erhob sich ein lebhafter Streit (Chem. News. 38, 130, 137, 162, 177; besprochen, mit Zuziehung einer als Manuscript gedruckten Broschüre Weldon's, vom Verf. im Polyt. Journ. 231, 339 und 232, 529). Mactear behauptete, daß auch bei seinem Verfahren sehr wenig Cyanid gebildet werde, weil man durch die geringe Menge von Kohle und Kalkstein bei niedrigerer Temperatur schmelzen könne, während das Cyanid erst in der höchsten Hitze durch den Luftstickstoff entstehe. Weldon seinerseits zeigte, daß umgekehrt um so mehr Cyanid entsteht, je niedriger die Temperatur beim Schmelzen ist, und daß der Stickstoff dann ausschließlich von der in der Mischung enthaltenen

Reductionskohle stamme. (Diese Meinung wird jetzt in beiden Stücken allgemein getheilt.) In der That erhielt auch Pauli bei Anwendung von stickstofffreiem Reductionsmaterial (Steinkohlentheerpech) eine ganz cyanfreie Schmelze. Mactear und Weldon stimmen darin überein, daß es nützlich sei, mit möglichst wenig Reductionskohle (bis 29 Proc. vom Sulfat herab) zu arbeiten.

Andere, dem Péchiney-Weldon'schen Verfahren gemachte Vorwürfe, z. B. daß man eine weniger hochgrädige Soda erhalte, daß man nicht alle Laugen mit der Abhitze des Sodaofens verdampfen könne, daß man etwas mehr Zeit als früher zum Schmelzen brauche, daß die Schmelze zu dünn sei und sich nicht gut auslaugen lasse u. s. w., scheinen entweder ganz unbegründet zu sein oder doch bei richtiger und sorgfältiger Ausführung des Verfahrens zu verschwinden. Aber es ist keinesfalls zu leugnen, daß das Verfahren nicht so einfach ist, wie es aussieht. Es müssen gewissermaßen die Idiosynkrasien jedes Revolvers studirt und es muß durch längeres Probiren herausgefunden werden, wann man den Endzusatz machen, wie schnell man den Revolver vorher, wie schnell und wie lange man ihn nachher gehen lassen muß ꝛc. Die Einführung des Verfahrens konnte daher nur eine allmälige sein; doch waren im Mai 1879 schon 16 Revolver damit im Gange, mit einer Wochenproduction von 2500 Tonnen Soda, und somit war die Einführung des Verfahrens in der großen Mehrzahl der englischen Revolver eingeleitet. Die von mancher Seite berichteten schlechten Resultate sollen nur von unvollkommenen, ohne Vorwissen und Beihülfe des Erfinders angestellten Versuchen hergerührt haben. In den gehörig darauf eingerichteten Fabriken kam man manchmal bis auf 0,03 Proc. des Gesammtnatrons als Ferrocyannatrium herunter, während allerdings in einem Falle noch bis 0,29 Proc. erhalten wurde. Aber selbst dies contrastirt sehr günstig mit dem alten, und namentlich dem Mactear'schen Verfahren, bei welchem 1,0 bis 1,6 Proc. Na_2O als Na_4FeCy_6 entsteht.

Aus den später mit dem Péchiney-Weldon'schen Verfahren gemachten Erfahrungen ist mit ziemlicher Bestimmtheit hervorgegangen, daß die Menge des Ferrocyans, abgesehen von dessen Vermehrung durch höheren Stickstoffgehalt der Reductionskohle und unrichtiger Schmelztemperatur, ziemlich die gleiche für denselben Ueberschuß von Sulfat in der Schmelze ist, gleichgültig, ob dieser Ueberschuß schon an und für sich durch die Unvollkommenheit des Schmelzprocesses zurückbleibt, wie es bei den Handöfen stets der Fall ist, oder ob er bei dem vollkommenen Revolver-Verfahren nachträglich zugesetzt wird. Es ließe sich zwar denken, daß man beim Revolver genau dasselbe Ergebniß erzielen würde, wenn man die Entleerung etwas früher als sonst vornimmt; aber dann würde die Beschaffenheit der Rohsoda jedenfalls physikalisch ungünstig für die Auslaugung und chemisch zu ungleichförmig ausfallen, während man bei dem Péchiney-Verfahren erst den Schmelzproceß bis zu seinem gewöhnlichen Ende gehen läßt und das Ziel der Entfernung des Cyans durch geregelten Zusatz von frischem Sulfat erreicht — ganz analog, wie man beim Bessemer-Frischproceß das Eisen erst ganz entkohlt und dann durch „Rückkohlung“ wieder auf die gewünschte Zusammensetzung bringt.

Von Verfahren, welche denselben Zweck wie das Péchiney-Weldon'sche haben, nämlich die Zerstörung des Cyanids oder Verhinderung von dessen Bil-

dung im Sodaofen selbst, seien folgende erwähnt, die jedoch sämmtlich entweder Umgehungen jenes patentirten Verfahrens durch ähnliche Reactionen vorstellen, oder aber keinen sicheren Erfolg gehabt haben.

Mactear (Engl. Pat. Nr. 3079, 3. August 1878) setzt der Sodaschmelze kurz vor dem Ausziehen gewisse „oxydirende" Substanzen zu, nämlich die Sulfate des Calciums, Bariums oder Strontiums, oder die Oxyde von Eisen und Mangan. Bei Anwendung von Calciumsulfat genügen davon 5 Proc. von dem in der Mischung enthaltenen Natriumsulfat.

Nach dem Patente von Gaskell jun. (Nr. 3783, 25. Sept. 1878) genügt zur Verhinderung der Bildung oder Verminderung der Menge der Cyanide schon das Durchlassen von Luft durch den Revolver, weil die Ursache der Bildung von Cyanid nur die reducirende, 9 bis 13 Proc. Kohlenoxyd enthaltende Flamme des Revolvers sei; durch den Luftstrom werde das Cyanid aber verbrannt. Es wird daher vermittelst eines Injectors ein Strom von Wasserdampf und Luft während der ganzen Schmelzzeit auf die im Revolver befindliche Beschickung geblasen. Diese sollen auch zur vollständigeren Verwerthung des Brennmateriales, durch Verbrennung des Kohlenoxyds, beitragen. — Auch dieses Patent hat keinen günstigen praktischen Erfolg gehabt. Sein Princip ist jedenfalls höchst zweifelhaft; denn in Handöfen, deren Gase ganz sicher nicht reducirend, sondern stark sauerstoffhaltig sind (Ferd. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 1558), ist das Péchiney-Verfahren ebenfalls wirksam, und ist gerade in solchen von Péchiney ausgearbeitet worden, ehe es in England auf die rotirenden Sodaöfen übertragen wurde.

Nach Brunner's Patent (Nr. 3166, 10. August 1878) schmilzt man das Sulfat und den Kalkstein erst mit einem Theile (25 bis 75 Proc.) der nöthigen Kohle und setzt den Rest der Kohle erst später zu; auch vom Kalkstein könne man einen Theil zurückhalten. Die Temperatur solle möglichst hoch gehalten werden. — Dies kommt augenscheinlich auf das Péchiney-Verfahren heraus, da beim Fehlen der nöthigen Kohle ein Ueberschuß von Sulfat bis zuletzt vorhanden sein muß, und nur so viel Cyan entstehen kann, als dem Stickstoffgehalt der zuletzt zugesetzten Kohle entspricht.

Nach Allhusen's Patent (Nr. 3022, 30. Juli 1878) werden 10 Proc. der Gesammtbeschickung von Sulfat, Kalkstein und Kohle zurückgehalten und erst kurz vor dem Entleeren in den Ofen eingebracht. Auch dies kommt auf eine Combination der Verfahren von Péchiney, Weldon und Mactear heraus; das Patent ist übrigens stillschweigend aufgegeben, und das Péchiney-Verfahren in der Fabrik des Erfinders eingeführt worden.

Glover (Patent vom 9. Oct. 1878, Nr. 3973) will die Cyan-, Schwefel- und Thiosulfat-Verbindungen in der Soda dadurch zerstören, daß der Rohsodalauge eine hinreichende Menge von Manganoxyd (in der Regel sollen etwa 84 g eines 60- bis 70procentigen Braunsteins oder dessen Aequivalent auf eine Tonne Soda ausreichen) zugesetzt wird, um obige Verbindungen beim Glühen des Rohsalzes im Calcinirofen zu zerstören, indem sich zuerst mangansaures Natron bildet, welches dann als Oxydationsmittel wirkt.

Pauli (Polyt. Journ. 232, 537) bringt kurz vor dem Entleeren eine Mischung von getrockneten Ausfischsalzen von der Aetznatronfabrikation (welche

stets viel Sulfat enthalten), oder Bodensatz aus den Aetznatronschmelzkesseln mit abgelöschtem Aetzkalk in den Revolver; hierbei gehe aller Stickstoff als Ammoniak fort und sei mithin auch eine nachträgliche Bildung von Cyannatrium im Auszieh-Karren unmöglich.

Nach einer Mittheilung von Benker sei saures schwefelsaures Natron dem gewöhnlichen Sulfat als Zusatz zu Ende der Schmelze vorzuziehen; dadurch werde das Cyan absolut zerstört.

Nach meinen Erkundigungen aus den letzten Jahren scheint kein einziges dieser Verfahren sich behauptet zu haben. In dem amtlichen französischen Ausstellungsberichte für 1889, Classe 45, S. 92, sagt Lequin (Director der Fabriken der Gesellschaft von St. Gobain), daß das Péchiney-Weldon-Verfahren das einzige sei, das vollständige Befriedigung gegeben habe. In England ist jedenfalls diese Befriedigung keine vollständige gewesen, da man den größeren Sulfatgehalt der Soda nicht in Kauf nehmen wollte. Factisch ist also wohl jetzt in den meisten Fabriken ungefähr ebenso viel Cyannatrium in der Rohsoda wie früher, und hat man sich damit ebenso wie vor 1878 abgefunden. In Frankreich läßt man absichtlich etwas Sulfat in der Rohsoda, um bessere Krystalle zu bekommen (s. u. Cap. 13), und mag deshalb mit dem Péchiney-Weldon-Verfahren mehr zufrieden sein.

Die Verfahren zur Entfernung der Cyanverbindungen aus fertiger Rohsoda oder aus den Rohsodalaugen werden im nächsten Capitel beschrieben werden.

Zwölftes Capitel.

Die Rohsoda und Rohlauge.

Die Rohsoda.

Man prüft die Schmelzarbeit zunächst schon durch genaue Musterung der einzelnen Brode mit dem Auge, zunächst von außen, dann nach Zerschlagen des Brodes. In vielen Fabriken muß auch jede Schmelze, noch ehe sie gestürzt wird, auf ihrem Wagen, dessen Tara bekannt ist, gewogen werden, um sich zu überzeugen, daß nicht erhebliche Theile der Schmelze in dem Ofen zurückgeblieben sind. Endlich aber folgt jederzeit auch noch eine chemische Prüfung im Laboratorium, freilich in verschiedenen Fabriken in sehr verschiedenem Umfange.

Die Rohsoda, wie sie in Form von „Broden“ aus dem Ofen ausgezogen wird, soll dem Gewichte nach etwa ein und drei Fünftel mal so viel wiegen, als das angewendete Sulfat, also das Gewicht eines Brodes bei einer Beschickung von 150 kg Sulfat etwa 235 bis 245 kg, d. h. 157 bis 163 Proc. vom Gewichte des Sulfats betragen. Stohmann (Stohmann-Kerl's Techn. Chem., 3. Aufl., 5, 350) erhielt bei Versuchen mit 16 gewöhnlichen Oefen und einem Cylinderofen

aus ersteren, bei einer Beschickung von 100 Sulfat, 97,5 trockener Kreide und 59,1 Kohle:

Gewichtsprocente vom Sulfat . .	154,8	156,1	156,4
Lösliches pro Mille	467,7	457,3	467
Unlösliches pro Mille	581,0	582,0	587
Zusammen . . .	1048,7	1039,3	1054

Bei Cylinderöfen
(Beschickung 100 Sulfat, 97,5 Kreide 55 Kohle):

Gewichtsprocente vom Sulfat . .	157,6	163,6	164,3
Lösliches pro Mille	452	451	447,7
Unlösliches pro Mille	571	573	576,8
Zusammen . . .	1023	1024	1024,5

Eine richtig geführte Schmelze giebt ein Brod, welches sich leicht von dem Wagen ablöst, und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen, also an der aus dem Wagen hervorragenden Oberfläche, eine leberbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Beim Zerbrechen zeigt eine gute Schmelze eine hell schiefergraue Farbe mit ganz poröser, fast bimssteinähnlicher Structur; sie soll so homogen als möglich sein und nur wenige Kohlentheilchen hier und dort zerstreut zeigen, aber keinesfalls schwarze Streifen (von Kohlen) oder weiße Streifen (von Kreide) aufweisen; diese zeugen von schlechtem Durchmischen der Schmelze. Viele zerstreute Kohlenstückchen zeigen einen Ueberschuß davon, Kalktheile ebenso ihrerseits. Es ist schon nicht mehr so gut, wenn die Farbe auch noch so schwach in Rosa oder Violett hinüberspielt. Das Innere eines Brodes soll überhaupt auch der Farbe nach gleichartig, und nur ganz dicht am Rande etwas dunkler sein. Die äußere Kruste soll sich beim Zerschlagen nicht leicht von dem Innentheil ablösen; das Brod soll vielmehr mitten durch brechen.

Schmelzen, welche schon äußerlich, vor dem Zerbrechen, statt des schiefergrauen oder schwarzbraunen, allenfalls schwärzlich grauen Ansehens, ein ganz schwarzes zeigen, sind fast immer von ganz schlechter Qualität; sie sind nicht lange genug im Feuer gewesen oder nicht ordentlich durchgearbeitet. Auch beim Zerschlagen gewahrt man darin stets eine Menge unverbrannter Kohlenstückchen. Freilich kann diese Erscheinung auch davon herrühren, daß die Sodamischung zu viel Kohle enthalten hat; aber dann müßte sie sich selbstverständlich bei sämmtlichen Schmelzen, nicht nur bei einzelnen, zeigen, und es würde auch schon in eminentem Maße bei der Arbeit selbst hervorgetreten sein, daß die Kohlen sich nicht ganz verzehren lassen, und der Brei nicht flüssig, „klar", werden will. Gerade weil die Arbeiter bei mehr Kohle auch mehr Mühe mit dem Durcharbeiten der Schmelze haben, braucht man in der Regel nicht zu besorgen, daß sie hinterrücks zu viel Kohle in die Mischung nehmen werden, und man kann daher eine schwarze Rohsoda nur ihrer ungenügenden Arbeit zuschreiben, freilich nur dann, wenn der Ofen heiß genug war; denn bei ungenügender Ofenhitze wird eben die Schmelze nicht „klar".

Schmelzen, welche schon auswendig ein sehr dichtes Ansehen mit blaßröthlichen Flecken haben, sind sehr verdächtig. Sicherheit bekommt man aber erst durch Zerschlagen, und gewahrt dann im schlimmsten Falle eine durch und durch ziegelrothe Farbe; bei milderem Grade nur eine blaßröthliche bis violettrothe Farbe der ganzen Masse, oder einzelner Streifen oder Partien derselben. Dies rührt in allen Fällen davon her, daß die Schmelze überhitzt und zu lange im Ofen gelassen worden ist, und ist dem Arbeiter zur Last zu legen. Man nennt solche Schmelzen rothe (Fuchs) oder verbrannte. Diese Erscheinung tritt viel leichter ein, wenn man mit der geringst möglichen Menge von Kreide oder Kalkstein arbeitet, als wenn letztere im Ueberschuß sind. Es ist somit das Interesse des Arbeiters, möglichst viel Kalkstein zu seiner Mischung zu nehmen, weil ihm seine Schmelze nicht so leicht verbrennt; dagegen ist es das entschiedene Interesse des Fabrikanten, den Kalkstein auf die kleinste zulässige Menge zu beschränken, viel weniger wegen der directen Ersparniß, als weil um so mehr Soda in unlöslicher Form verloren geht, je mehr Kalk man in der Mischung gebraucht hat. Der Fabrikant wird also durch sorgfältige Versuche ausmitteln müssen, mit wie wenig seiner Kreide oder seines Kalksteines sich überhaupt noch gute Schmelzen machen lassen, und dieses Quantum zur Mischung bestimmen; der Schmelzer muß dann freilich viel sorgfältiger in seiner Arbeit sein, viel besser mischen, um kein Schwefelnatrium übrig zu behalten (von dem die rothe Farbe herrührt) und namentlich auf den richtigen Punkt des Ziehens die größte Sorgfalt verwenden müssen, also keine Minute zu früh ziehen, damit seine Schmelze nicht schwarz, und keine Minute zu spät, damit sie nicht roth wird. Wenn er mehr Kalkstein nehmen darf, so ist der Uebergang nicht so plötzlich, und seine Arbeit mithin leichter, aber auf Kosten des Ausbringens an Soda.

Da eine mit Kalkstein gemachte Sodamischung sich leichter und bei geringerer Hitze schmelzen läßt, als eine mit Kreide gemachte, so muß ein Arbeiter, welcher von einer Art des Materials zur anderen übergeht, sich erst wieder darauf einüben, um die richtige Qualität der Schmelze herauszubekommen.

Daß das Verbrennen von Soda viel weniger leicht eintritt, wenn man mit möglichst wenig Mischungskohle arbeitet, ist schon früher erwähnt worden. Die Erklärung davon wird aus den gleich zu erwähnenden Versuchen Kolb's folgen.

Eine verbrannte (rothe) Schmelze zeigt bei der Analyse stets eine Menge von Schwefelnatrium, und daneben noch Natriumsulfat. Letzteres mag zum Theil durch Verbrennung von Schwefelnatrium, zum Theil durch solche von Schwefelcalcium zu Gyps, und Umsetzung des letzteren mit Natriumcarbonat beim Auflösen, entstanden sein. Auch sind solche überhitzte Schmelzen zu dicht und lassen sich nicht vollständig auslaugen. Nach Hargreaves (Chem. News 15, 232) soll die rothe Farbe von einer allotropischen Modification des Schwefelnatriums herrühren, welche keine Wirkung auf den Kalkstein habe; diese werde durch Einleiten von Chlor in eine Lösung der „rothen“ Soda nicht in Sulfat verwandelt, sondern der Schwefel als solcher dabei niedergeschlagen.

Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. 1862, 1, 172) enthalten die rothen Flecken wesentlich Doppeltschwefelnatrium, Na_2S_2, und entstehen

durch die Reaction von Schwefelcalcium auf Natriumcarbonat bei hoher Temperatur:

$$2\,CaS + Na_2CO_3 = Na_2S_2 + 2\,CaO + CO.$$

Nach Versuchen von Kolb (Wagner's Jahresb. 1866, S. 144) enthielt „verbrannte" Soda von ziegelrother Farbe eine abnorme Quantität von Schwefelnatrium und Aetznatron, nämlich:

$$\left.\begin{array}{l} 50{,}1\ Na_2CO_3 \\ 10{,}6\ Na_2O \end{array}\right\} = 68{,}3\ Na_2CO_3$$
$$7{,}5\ Na_2S$$
$$0{,}2\ Na_2SO_4.$$

Nach ihm sind die Vorgänge bei zu langer Erhitzung der Sodaschmelze folgende: Wenn man, nachdem das Natriumcarbonat einmal gebildet ist, die Masse mit dem stets noch vorhandenen Ueberschuß von Kohle weiter erhitzt, so entsteht wasserfreies Natriumoxyd und es entwickelt sich Kohlenoxydgas, welches eben die bekannten Flammen bildet ($Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2\,CO$); ja es kann sogar metallisches Natrium entstehen und verdampfen. Entzieht man nicht sofort die Masse dieser neuen Reaction, so zersetzt das Natriumoxyd das Schwefelcalcium, so daß Aetzkalk, Schwefelnatrium und selbst Zweifach-Schwefelnatrium entstehen ($Na_2O + CaS = Na_2S + CaO$). Das Schwefelnatrium findet man nachher in der Lauge; der Kalk verwandelt beim Auslaugen eine entsprechende Menge Soda in Aetznatron; daher sind solche Laugen auch immer viel kaustischer, als diejenigen von guter Sodaschmelze. (Das Auftreten von freiem Kalk, sowie von Kohlenoxyd, wird auch durch Scheurer-Kestner's Theorie erklärt). Kolb's Theorie erklärt es, warum bei dem Péchiney-Weldon'schen Verfahren die Soda nicht leicht verbrennt, da eben dabei im Endstadium gar keine überschüssige Kohle mehr vorhanden ist.

Folgende Tabelle zeigt das Fortschreiten dieser Reaction bei zunehmender Temperatur deutlich. Eine Mischung von 100 Na_2SO_4, 100 $CaCO_3$, 55 C, während einer Stunde einer allmälig von 900° auf circa 1170° steigenden Hitze ausgesetzt, gab folgende Resultate:

	1	2	3 (Silber schmolz)	4	5	6 (Kupfer wurde weich)
Na_2CO_3 . . .	10,0	14,2	25,8	14,0	7,0	0,2
Na_2O	0,5	0,7	1,9	7,0	7,0	8,3
Na_2S	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Na_2S_2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
$Na_2S_2O_3$	0,0	0,0	0,4	0,6	0,9	1,6
Na_2SO_4	26,6	23,2	10,3	3,5	3,2	1,6

Ein Hitzegrad, welcher dem Schmelzpunkte des Silbers nahe liegt, wäre darnach der günstigste für das Gelingen der Operation; im Allgemeinen soll die

Masse zwischen dem Schmelzpunkte der Bronce und demjenigen des Silbers gehalten werden. (Vergl. oben S. 442 Fischer's directe pyrometrische Bestimmungen.)

Nach Hill (Chem. News 30, 45) ist die Temperatur im Cylinderofen bedeutend niedriger als in dem gewöhnlichen Sodaofen, und eben darum die in ihm gewonnene Rohsoda so hart und dicht, so daß sie ohne Beimengung von Aetzkalk, welcher sich beim Zutritt von Wasser unter Volumvermehrung löscht und die Brode zum Bersten bringt, gar nicht auszulaugen ist. Vermuthlich wird in dem Cylinderofen die Temperatur, bei der sich aus Calciumcarbonat (mit Hülfe von Kohle) Aetzkalk bildet, eben kaum erreicht, während sie in dem gewöhnlichen Sodaofen überschritten wird. In keinem Falle wird nach Hill die Temperatur unter normalen Verhältnissen so hoch sein, daß das Natriumsulfat selbst zum Schmelzen kommt[1]), und eben deshalb zeigt sich hartes, bei der Arbeit im Sulfatofen geschmolzenes Sulfat im Sodaofen so schwer angreifbar. Auch erklärt dies, warum man bei der noch niedrigeren Temperatur im Cylinderofen das Sulfat im gemahlenen oder doch ziemlich fein gesiebten Zustande anwenden muß.

Wir haben früher gesehen (S. 470), daß eine höhere Temperatur günstiger für die Zerstörung der Cyanverbindungen ist.

Eine Art Schmelzen, welche in England selten, auf dem Continent aber öfter vorkommen, sind die weißen Schmelzen (Schimmel). Solche entstehen bei übermäßigem Kreidezusatz, in manchen Fällen auch durch unzureichende Hitze im Sodaofen, welche gerade den Arbeiter zu mehr Kreidezusatz veranlaßt hat, um seine Schmelze nicht roth werden zu lassen.

Ganz schlecht sind nun freilich auch die Schmelzen, welche, weil sie nicht auf den genügenden Grad erhitzt worden sind, noch nicht über das dünnflüssige Stadium hinaus in das dickflüssige gekommen waren, und welche in Folge dessen, statt eine gleichmäßig poröse, bimssteinartige Masse vorzustellen, dicht geflossen erscheinen, meist von viel zu dunkler, oder auch violett-rother Farbe auf dem Bruche. Solche Schmelzen, welche man in England „weiche" nennt, obwohl sie nach dem Erkalten viel härter als die guten sind, zeigen im Laboratorium namentlich viel Sulfat, auch Sulfid, haben aber vor allem den außerordentlich großen Nachtheil, daß sie wegen ihrer dichten Structur sich nur sehr schwer auflösen lassen; entweder verliert man dabei einen ganz bedeutenden Theil der Soda in den Rückständen, oder, wenn man zur Verringerung dieses Verlustes sehr lange und bei hoher Temperatur auslaugt, bekommt man eine Menge Schwefelnatrium in die Laugen.

„Weiche" Schmelzen kommen manchmal ohne Verschulden des Arbeiters heraus, wenn sein Ofen nicht genügenden Zug hat und er in Folge davon nicht die richtige Hitze herausbringen kann.

Die Rohsoda aus den rotirenden Oefen (Cylinderschmelze) hat stets ein sehr verschiedenes Aussehen von durch Handarbeit geschmolzener Rohsoda. Sie ist beim Zerbrechen fast ganz dicht, wenig porös, und äußerlich viel heller als

---

[1]) Diese Behauptung muß ich doch für unrichtig halten, da das Natriumsulfit schon bei 899° schmilzt; vergl. oben S. 442 u. 444.

die letztere. Man muß sie auch beim Auslaugen in ganz verschiedener Weise behandeln, wie wir sehen werden.

Von jeder einzelnen Schmelze jedes Arbeiters wird von dem Aufseher ein oder mehrere, möglichst ihre Durchschnittsqualität repräsentirende, Stückchen abgenommen und zur chemischen Untersuchung nach dem Laboratorium gebracht. In größeren Fabriken kann man natürlich nicht jede einzelne Schmelze chemisch untersuchen, aber jedenfalls immer die Tagesarbeit jedes einzelnen Arbeiters. In vielen Fabriken wird nun jede einzelne Probe auf ihren alkalimetrischen Grad untersucht; für sich allein ist dies aber keinesfalls genügend, da dann die schlimmste Verunreinigung, das Schwefelnatrium, mit als verwerthbare Soda gerechnet wird. Jedenfalls also muß man das Schwefelnatrium außerdem bestimmen, und ferner auch das Natriumsulfat. Sehr genaue Analysen sind hier übrigens durchaus nicht am Platze, da der dadurch erzielte Gewinn ganz und gar nicht im Verhältnisse zu der aufgewendeten Zeit steht. Es ist von vornherein in der täglichen Praxis unmöglich, auch nur annähernd genaue Durchschnittsproben jeder Schmelze zu ziehen, und da man sich in dieser Beziehung mit einer ganz rohen Annäherung begnügen muß, so hat eine sehr genaue Analyse der Proben auch keinen Sinn. Es hat aber überhaupt die Analyse der rohen Soda, welche ja nicht für sich Handelsproduct ist, in der täglichen Praxis gar keinen anderen Sinn als den, die Arbeiter zu controliren. Im Uebrigen kann ein geübtes Auge schon durch äußerliche Musterung der Schmelzen vor und nach dem Zerbrechen ihre Qualität mit einem bedeutenden Grade von Sicherheit beurtheilen, und diese Prüfung durch den Augenschein, welche unbedingt mit allen Schmelzen vorgenommen werden muß ist in der That wichtiger, als die chemische Analyse, insofern man dabei die Schmelze im Ganzen mustert und sich nicht durch eine zufällige Verschiedenheit der für die chemische Analyse genommenen Muster täuschen lassen kann. Es sind also für die letztere jedenfalls einfache und schnell fördernde Methoden, mit denen man eine große Menge von Proben ausführen kann, viel nützlicher als genaue, aber langwierige. Von diesem Gesichtspunkte ist in folgenden Vorschriften ausgegangen worden.

Man digerirt 50 g eines gut gemahlenen Durchschnittsmusters mit 480 ccm destillirtem Wasser von 45°, welches vorher durch längeres Kochen von CO_2 und O befreit und in einer verkorkten Flasche erkaltet war. Hierdurch werden 500 ccm Flüssigkeit entstehen. Man schüttelt sofort gut durch und wiederholt dies öfters während zwei Stunden. Wenn viele Proben zu machen sind, wird am besten eine Schüttelmaschine angewendet. Die folgenden Bestimmungen werden theils mit dem aufgeschüttelten, trüben Gemisch, theils mit dem klaren Antheile desselben gemacht; doch müssen die ersteren unbedingt zuerst angestellt werden.

I. Bestimmungen mit dem trüben Gemisch. Jedesmal vor Entnahme einer neuen Probe schüttelt man das Gefäß gut um, entnimmt sofort die Probe mit einer Pipette, ehe sich der Rückstand absetzen kann, spült die Pipette außen ab, entleert ihren Inhalt in ein Becherglas und spült das innen Anhaftende in dasselbe Glas nach. Man braucht dazu eine 5 ccm Pipette mit kurzer und etwas weiter Spitze, um Verstopfung derselben zu vermeiden.

1. Freier Kalk (oder sein Aequivalent an NaOH). Man setzt zu 5 ccm des Gemisches einen Ueberschuß von Chlorbariumlösung, dann einen

Tropfen Phenolphtaleïnlösung und titrirt mit $^1/_5$ N=Oxalsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Jedes Cubikcentimeter der Säure = 0,0056 g CaO.

2. Gesammt=Kalk. Zu 5 ccm des Gemisches setzt man in einem Kolben einige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure und kocht bis zur Austreibung sämmtlicher Gase. Nach einigem Abkühlen versetzt man mit Methylorange und neutralisirt genau mit Soda, also bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Nun fügt man 30 ccm einer $^1/_5$ N=Natriumcarbonatlösung zu, schlägt durch Kochen allen Kalk als $CaCO_3$ nieder (gleichzeitig auch Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia, welche man jedoch vernachlässigen kann), spült alles in einen 200 ccm=Kolben, füllt zur Marke auf, entnimmt 100 ccm der klaren Flüssigkeit und titrirt mit $^1/_5$ N=Salzsäure zurück. Die verbrauchte Menge sei = n. Der Gesammtkalk ist dann = (30 — 2 n) 0,0056 CaO, oder als $CaCO_3$ berechnet = (30 — 2 n) 0,0100 $CaCO_3$.

(NB. Diese Proben geben freilich keine genauen Resultate und können nur zur Orientirung dienen, schon darum, weil man unmöglich ein wirkliches Durchschnittsmuster von Rohsoda erhalten kann. Dies gilt aber von allen mit Rohsoda gemachten Bestimmungen.)

II. Bestimmungen in der klaren Lösung. Nachdem sämmtliche unter I. erwähnte Bestimmungen gemacht worden sind, läßt man das Gemisch in wohlverkorktem Gefäße absetzen und pipettirt die Proben für die folgenden Bestimmungen aus der obenstehenden, klaren Flüssigkeit heraus.

1. 10 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Salzsäure und Methylorange kalt titrirt, wie es S. 87 genau beschrieben ist. Hierdurch erfährt man den alkalimetrischen Gesammtgehalt an Na_2CO_3, $NaOH$ und Na_2S. Wenn man die in Nr. 2 und 5 gefundenen Mengen hiervon abzieht, bekommt man die Menge des kohlensauren Natrons, nämlich 0,053 g für jeden Cubikcentimeter der Normalsäure. (Die durch kleine Mengen von Al_2O_3 und SiO_2 verursachte Ungenauigkeit kann vernachlässigt werden.)

2. Aetznatron wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge in einem 100 ccm=Kolben mit überschüssigem Chlorbarium versetzt, wie S. 90 beschrieben (hierzu wird 10 ccm einer 10 procentigen Lösung von $BaCl_2$, 2 aq stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke zufügt, umschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettirt 50 ccm der oben stehenden klaren Flüssigkeit ohne Filtriren heraus (das Filtrirpapier absorbirt eine merkliche Menge von Barytsalz), läßt abkühlen und titrirt mit Methylorange und Normalsalzsäure. Auch kann man gleich die Flüssigkeit mit Niederschlag titriren, wenn man als Säure Oxalsäure und als Indicator Lackmus oder Phenolphtaleïn anwendet, wo dann der Umschlag eintritt, wenn alles Aetzalkali gesättigt ist; doch ist das zuerst beschriebene Verfahren vorzuziehen. Jedes Cubikcentimeter der Säure zeigt 0,040 g $NaOH$ in 1 g, d. i. die wirklich angewendete Menge Rohsoda. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Aetznatron bestimmt.

3. Chlornatrium. Man neutralisirt 10 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure, am bequemsten, indem man von einer Normalsalpetersäure (63 g NO_3H im Liter) gerade so viel Cubikcentimeter zusetzt, wie in Nr. 1

verbraucht worden waren, erhitzt zum Kochen, bis aller H_2S ausgetrieben ist, filtrirt von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titrirt mit Silberlösung. Jedes Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,00585 g $NaCl$; oder von einer im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthaltenden Lösung zeigt 1 ccm 0,001 g $NaCl$.

4. Schwefelsaures Natron. Man säuert 100 ccm mit nicht zu viel überschüssiger Salzsäure an, bringt zum Kochen, versetzt mit Chlorbarium, filtrirt, wäscht und glüht den Niederschlag von $BaSO_4$. Bei der geringen Menge desselben kann man ihn gleich auf dem Filter mit heißem Wasser auswaschen, dasselbe feucht in den Platintiegel bringen und glühen. Jeder Gewichtstheil $BaSO_4$ entspricht 0,6094 g Na_2SO_4.

Manche Fabriken bedienen sich hierfür der Wildenstein'schen Methode (Titrirung mit $BaCl_2$-Lösung, bis eine filtrirte Probe keine Fällung mit einem Tropfen $BaCl_2$ mehr giebt).

Für die Fabrikationscontrole meist ausreichend ist folgende rohe, aber äußerst schnell auszuführende Schätzungsmethode für die Sulfate. Man bringt auf einem Reagensglase eine Marke für 10 und für 20 ccm (noch besser, wenn es lang genug ist, für 20 und 30 ccm) an. Bis zur ersten Marke füllt man mit der Lösung der rohen Soda, übersättigt sie mit reiner Salzsäure, setzt etwas Chlorbariumlösung zu und füllt mit Wasser bis zur zweiten Marke auf. Wenn die rohe Soda ganz gut war, so wird gar keine Trübung entstehen; doch hat auch eine ganz unbedeutende Trübung nichts zu sagen. Ist aber der Niederschlag erheblicher, so vergleicht man ihn mit dem in drei verschlossenen Proberöhren enthaltenen, welche z. B. 1, 2 und 4 mg schwefelsaures Natron mit Salzsäure und Chlorbarium versetzt in 20 (resp. 30) ccm Flüssigkeit enthalten. Diese letzteren Proberöhren muß man natürlich vor jedem Gebrauche aufschütteln. Sollte die Trübung in der zu untersuchenden Flüssigkeit aber stärker als selbst in der Röhre mit 0,004 g sein, so verdünnt man sie, bis sie einer der drei Röhren entspricht, mißt das Volumen, bis zu welchem man sie hat verdünnen müssen, und erfährt so in roher, aber für die Praxis ausreichender Weise den Gehalt an Natriumsulfat in der rohen Soda.

5. Schwefelnatrium. Man verdünnt 10 ccm der Lösung mit durch Auskochen von Sauerstoff befreitem Wasser auf circa 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titrirt schnell mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung (12,7 g J im Liter) anwendet, entspricht jedes Cubikcentimeter derselben 0,0039 g Na_2S; man kann aber auch eine Lösung von 3,256 g J im Liter anwenden, von der jedes Cubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der Zehntelnormal-Lösung kann man die verbrauchten Cubikcentimeter, durch zehn dividirt, sofort auf die in Nr. 1 verbrauchte Säuremenge beziehen. Andere niedere Schwefelungsstufen als Na_2S braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen.

Eine andere Bestimmung der löslichen Schwefelmetalle in der Rohsoda geschieht durch Titrirung der verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Chamäleon, nach Scheurer-Kestner (Répert. chim. appl. 1863, p. 19; Wagner's Jahresb. f. 1863, S. 245). Zwar werden hierdurch, ähnlich wie

durch Jodlösung, auch die niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mit oxydirt, aber für die tägliche Praxis ist dies um so unwesentlicher, als diese ohnehin aller Wahrscheinlichkeit nach erst durch den Einfluß des Luftsauerstoffs auf das Schwefelnatrium, resp. Schwefelcalcium, gebildet werden.

Eine von Verstraet (Compt. rend. 60, 348; Wagner's Jahresb. 1865, S. 224) vorgeschlagene Methode, welche auf der Anwendung vom salpetersaurem Kupferoxydammoniak basirt, scheint vor den oben beschriebenen Methoden keinen Vorzug zu haben.

Die bei der Eisen-Analyse viel gebräuchliche colorimetrische Methode von Wiborgh (Chem. Ind. 1886, S. 385; 1887, S. 155), beruhend auf den verschiedenen Färbungen, die ein mit Cadmium getränkter Leinwandfleck durch den mit stärkeren Säuren ausgetriebenen Schwefelwasserstoff annimmt, ist wohl für Rohsoda (Laugen u. s. w.) ebenfalls anwendbar, bietet aber hier keinerlei Vortheil vor der ebenfalls sehr einfachen und dabei doch weit zuverlässigeren Jodmethode dar.

Eine genauere Bestimmung der verschiedenen Schwefelungsstufen neben einander ist in der Retorte kaum erforderlich, um so weniger, als man in frisch geschmolzener Rohsoda Beimengung von Sulfit und Thiosulfat wohl kaum annehmen kann; in den Laugen davon können diese allerdings durch Einwirkung der Luft jedenfalls gebildet werden. Man kann eine solche Bestimmung in folgender Weise anstellen, die schon früher gebräuchlich war und von Großmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, S. 79) in bequeme Formeln gebracht worden ist. In einem Theile der Lösung bestimmt man nach dem Ansäuern das schon vorhandene Sulfat und zieht dessen Menge später ab. Man versetzt zu diesem Zwecke, um Oxydation während der Arbeit zu vermeiden, die Flüssigkeit in einem Kolben mit Bicarbonat, verdrängt die noch vorhandene Luft durch Kohlensäure, erhitzt, säuert mit Salzsäure an, dampft nach Erforderniß ein und fällt mit Chlorbarium. — Eine andere Probe der Lauge wird, wie oben beschrieben, mit Essigsäure angesäuert und mit Jodlösung und Stärke auf blau titrirt; die verbrauchte Menge Jod entspricht dem Na_2S, Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$. Eine dritte Probe wird zunächst mit Cadmiumcarbonat von Sulfid befreit und das Filtrat dann wieder mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titrirt; der Unterschied beider Jodtitrirungen zeigt Na_2S an, die zuletzt gebrauchte Menge Jod, die wir (in Gramm ausgedrückt) mit A bezeichnen wollen, das Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$. Nun wird in einem weiteren Muster der Lauge das nach Oxydation mit Bromwasser oder Chlorkalklösung vorhandene Sulfat bestimmt, und hiervon das dem ursprünglich vorhandenen Sulfat und dem Sulfid entsprechende abgezogen; der Rest, ausgedrückt in Gramm Na_2SO_4, entspricht wieder dem $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$ und heiße B. Es ist dann die ursprünglich vorhandene Menge von Gramm $Na_2S_2O_3 = 0{,}741784\ B - 0{,}414698\ A$, die Gramm $Na_2SO_3 = 0{,}661417\ A - 0{,}295775\ B$.

Ich selbst habe gezeigt (Chem. Ind. 1883, S. 301), wie man durch Combination der Bestimmung des Gesammtschwefels, und des Chamäleon- oder Jodtiters, oder auch ohne erstere durch Combination der Chamäleon- und Jodtitrirung Thiosulfat neben Sulfat bestimmen könne. Da Groß-

mann's Formel bequemer als die meinige ist, so gehe ich auf die letztere nicht weiter ein.

Die Trennung von Sulfit und Thiosulfat soll nach Kalmann und Spüller (Polyt. Journ. **264**, 456) durch Chlorbarium bewirkt werden können, da in alkalischen Flüssigkeiten $BaSO_3$ so gut wie unlöslich, dagegen BaS_2O_3 bei größerer Verdünnung löslich ist Sie verfahren daher wie folgt.

1. Eine Probe der Lauge wird mit Normalsäure und Methylorange titrirt. Die Säure ergiebt $Na_2CO_3 + Na_2S + NaOH +$ der Hälfte des Na_2SO_3. 2. Ein ebenso großes Volum Lauge wird mit Essigsäure angesäuert und mit Stärke und $^1/_{10}$ Normaljod titrirt; dies ergiebt $Na_2S + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$. 3. Das doppelte Volum Lauge wird mit alkalischer Zinklösung niedergeschlagen, die Hälfte abfiltrirt und wie in 2. mit Jod titrirt, was $Na_2SO_3 + Na_2SO_3$ ergiebt. 4. Das drei- bis vierfache Volum Lauge wird mit Chlorbarium im Ueberschuß gefällt, mit heißem Wasser auf ein bestimmtes Volum gebracht und filtrirt. Endlich wird a) $^1/_3$ bezw. $^1/_4$ des Filtrates mit Normalsäure titrirt, die NaOH und Na_2S anzeigt, und b) $^1/_3$ bis $^1/_4$ mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titrirt. Alsdann ergiebt sich das Natriumsulfit aus der Jodlösung von Nr. 2 bis 4b; das Schwefelnatrium aus Nr. 2 bis 3; das Thiosulfat aus Nr. 4b bis (2 bis 3); das Aetznatron aus Nr. 4a bis $^1/_{10}$ (2 bis 3); das Natriumcarbonat aus Nr. 1 bis (4a + $^1/_{20}$ [2 bis 4a]).

Die Behauptung von Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 90), daß man beim Titriren einer gemischten Lösung von Sulfid und Sulfit nach dem Ansäuern mit Essigsäure stets bedeutend weniger (bis 26 Proc.!) Jod als beim Titriren der Einzellösungen zusammen genommen brauche, und daß sich dabei kein freier Schwefel abscheide, ist vollkommen falsch, wie ich in Chem. Ind. 1893, S. 301 gezeigt habe.

Zur directen Bestimmung von Kohlensäure in Rohsoda, Laugen &c. neben Sulfid, Sulfit und Thiosulfat empfehlen Hönig und Zatzek (Fischer's Jahresb. 1883, S. 315) der Lösung Kaliumpermanganat zuzusetzen und das durch verdünnte Schwefelsäure u. dergl. ausgetriebene Gas durch ein System von Absorptionsröhren zu leiten, die enthalten: 1. Kaliumpermanganat, 2. Chlorcalcium, 3. Kalilauge, 4. Chlorcalcium, zuletzt natürlich mit Durchsaugen von Luft. (Statt dieses, dem längst bekannten Fresenius'schen nachgebildeten Verfahrens, das sehr umständlich und in den Händen darauf nicht besonders Eingeübter keineswegs zuverlässig ist, kann die gasvolumetrische Methode von Lunge-Marchlewski, oben S. 97, nach vorheriger Oxydation des Sulfids &c. mit Chamäleon, empfohlen werden.)

Die Cyanverbindungen werden wohl stets nur in den Laugen bestimmmt (s. u.).

Zuweilen wird ein Durchschnittsmuster der sämmtlichen Schmelzen durch Zusammengießen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlensäure carbonisirt, filtrirt, die klare Lösung abgedampft und im Trockenrückstande wieder Na_2CO_3, Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

Analysen von Rohsoda.

Die Zusammensetzung der Rohsoda ist sehr häufig untersucht worden; die nun folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung von Analysen derselben. Es muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Mehrzahl der veröffentlichten Analysen keinen großen Werth besitzt. Erstens weiß man meistens nicht, ob die Rohsoda, wie man es thun sollte, in ganz frischem Zustande untersucht worden ist, oder ob sie nicht vielmehr vor der Analyse einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist, wobei sie ihre Zusammensetzung sehr schnell ändert. Dann muß man auch bedenken, daß schon beim Zusammenbringen mit Wasser eine bedeutende Einwirkung stattfindet, und die Bestandtheile der Rohsoda sich sehr verschieden gruppiren, je nach der Art der Einwirkung des Wassers, seiner Menge, seiner Temperatur und der Zeitdauer. Ganz besonders gilt dies z. B. von dem Aetznatron. Dann nehmen auch die meisten Analysen keine Notiz von der feststehenden Thatsache, daß eine ziemliche Menge von Natriumverbindungen stets in unlöslicher Form vorhanden sind, und eine Analyse, welche diese nicht aufweist, nicht genau sein kann.

In umstehender Tabelle ist das von einigen Analytikern angegebene hypothetische, jetzt nicht mehr als bestehend angenommene, Calciumoxysulfid, $2 CaS, CaO$, auf seine Bestandtheile, CaS und CaO, verrechnet worden. Die Kieselsäure ist von manchen Autoren auf die Basen vertheilt, von anderen besonders aufgeführt, aber natürlich nie als freie SiO_2 aufzufassen. (Sand ist besonders aufgeführt.) Ueberhaupt sind, mit Ausnahme des sogenannten Calciumoxysulfids, die Stoffe in derselben Weise gruppirt aufgezählt worden, wie es die Autoren gewählt haben. Außer den in den obigen Analysen aufgeführten Elementen findet sich noch eine Anzahl von anderen, aber unwesentlichen Stoffen vor, zum Theil herrührend von den Materialien, zum Theil von dem Mauerwerk der Oefen. Von den Cyan- und Ammoniakverbindungen ist schon früher (S. 422 u. 469) die Rede gewesen; sie sind jedoch in der Rohsoda sehr selten bestimmt worden. Scheurer-Kestner erhielt aus 100 g Rohsoda 0,073 g Rhodannatrium durch Ausziehen mit Alkohol. In den Mutterlaugen von Rohsoda fand Nietzki 0,8 Proc. Ferrocyannatrium und 0,4 Rhodannatrium. Letztere beiden Producte scheinen sich jedoch erst während des Auslaugens zu bilden, da kalter Alkohol aus der Sodaschmelze nur Cyannatrium auszieht. Die Mengen dieser Verbindungen, welche in der Sodafabrikation erzeugt werden, aber statt Vortheil bis jetzt nur Unannehmlichkeiten bringen, ist nicht ganz unbedeutend. Nietzki schätzt sie bei einer täglichen Sodaproduction von 15 Tonnen auf 6500 kg Ferrocyannatrium und 3250 kg Rhodannatrium im Jahre. Seit Einführung des öfters erwähnten Péchiney-Processes zur Zerstörung der Cyanverbindungen ist man allerdings allgemein auf diese aufmerksam geworden; sie werden jedoch meist nur in der Rohlauge bestimmt (siehe diese).

	1	2	3	4	
	Ringkuhl bei Kassel		Liverpool	Liverpool Muspratt und Danson	Li[...] (M[...] F[...] K[...]
	Unger	Unger	Murphy		
Natriumcarbonat	23,57	37,8	41,49	28,89	3[...]
Natriumhydrat	11,12	1,6	—	8,27	
Natriumsilicat	—	—	1,16	—	
Natriumaluminat	—	—	0,39	—	
Natriumsulfat	1,99	—	0,75	0,82	
Natriumchlorid	2,54	0,4	1,31	3,07	
Natriumsulfid, Na_2S . . .	—	—	—	0,40	
Aetzkalk	7,16	19,7	9,32	9,24	
Calciumsulfid, CaS	27,60	28,8	33,19	25,86	2[...]
Calciumcarbonat	12,90	—	0,86	14,22	
Calciumsulfit, Hyposulfit und Polysulfuret	—	—	—	—	
Magnesia	—	0,8	—	—	
Magnesiumsilicat	4,74	—	—	2,03	
Magnesiumsulfat	—	—	—	—	
Kieselerde	—	4,6	—	—	
Phosphorsaure Erden . . .	—	—	—	}	
Eisenoxyd	—	—	3,02	6,23	
Thonerde	Spur	1,2	1,02	}	
Schwefeleisen	2,45	1,2	—	—	
Ultramarin	—	—	—	—	
Sand	2,02	0,4	2,26	—	
Kohle	1,59	2,6	4,72	—	
Wasser	2,10	—	—	0,99	
	99,78	99,1	99,49	100,02	1[...]

Von selteneren Körpern fand Unger in der Rohsoda von Ringkuhl (N[...] obiger Analysen):

Titan	0,151	Proc.,
Kupfer und Molybdän	0,025	"
Phosphor	0,023	"
Tantal	0,017	"
Fluor	0,014	"
Barium	0,014	"
Nickel, Kobalt	0,013	"
Mangan	0,013	"
Blei	0,013	"
	0,283	Proc.

6	7	8	9	10	11
Newcastle	Glasgow	Jarrow gewöhnliche Oefen		Jarrow Cylinderöfen	Amiens
ichardson	Brown	Stohmann	Stohmann	Stohmann	Kolb
9,89	35,64	44,41	38,45	43,27	44,79
25,64	0,79	—	3,17	—	—
—	—	—	—	—	1,52
—	2,35	—	—	—	1,44
3,64	1,16	1,54	1,54	1,06	0,92
0,60	1,91	1,42	1,75	1,48	1,85
—	1,13	—	—	—	—
7,32	12,30	10,44	10,18	7,13	9,68
28,25	23,17	28,87	27,34	27,73	29,96
15,67	—	3,20	—	7,52	5,92
—	—	—	—	—	—
—	—	0,10	0,51	0,19	—
0,88	3,74	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	0,89	1,36	1,74	—
—	—	—	—	—	—
—	—	1,75	2,40	1,48	1,21
—	—	0,79	—	0,72	—
1,22	4,92	—	—	—	—
—	0,29	—	—	—	—
0,44	4,28	2,20	1,16	2,66	—
4,28	8,00	5,82	5,43	5,28	1,20
2,17	0,52	—	6,71	—	—
100,00	100,20	100,93	100,00	100,26	98,49

Auch Selen ist in Rohsoda aufgefunden worden (Scheurer-Kestner); Arsen (Fresenius); Vanadium (Rammelsberg).

Folgende Analysen von Davis (Chem. News 30, 176) erscheinen zwar trotz, oder vielmehr wegen der ungemeinen Complicirtheit und Specialisirung von Bestandtheilen, für welche genaue analytische Methoden noch nicht bekannt sind, etwas verdächtig, haben aber das Verdienst, die in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile genau von einander zu trennen, und auch auf das unlösliche Natron Rücksicht zu nehmen.

Lösliches:	a	b	c
Natriumcarbonat	28,144	31,807	28,336
" oxyd	5,860	5,614	3,844
" chlorid	2,808	2,574	3,101
" sulfat	0,192	0,190	3,037

Lösliches:	a	b	c
Natriumsulfit	0,151	0,072	—
„ thiosulfat	0,189	0,853	0,126
„ sulfid	0,358	0,163	6,645
„ aluminat	0,344	0,752	0,923
„ silicat	1,026	0,914	0,758
„ cyanid	0,186	0,043	0,422
„ rhodanür	0,074	0,021	0,077
Unlösliches:			
Calciumsulfid	29,504	28,744	33,245
„ carbonat	12,657	9,272	6,087
„ oxyd	10,048	9,488	3,465
Schwefeleisen	0,554	0,774	1,355
Thonerde	0,172	1,042	0,624
Kieselsäure	1,095	0,923	0,973
Magnesia	0,266	0,322	0,146
Natron	0,344	0,546	0,577
Kohle	4,263	4,483	4,958
Sand	1,237	0,875	0,842
	99,472	99,472	99,641
Lösliches Schwefeleisen . . .			0,105

a und b waren gute Brode, c ein rothes (verbranntes) Brod.

Folgendes sind Analysen von Rohsoda nach dem Péchiney-Weldon'schen Verfahren (vergl. S. 468):

	Rohsoda mit 60 Proc. Mischungskohle auf das Sulfat	Rohsoda aus 100 Sulfat, 77,8 Kalkstein und 36,1 Kohle	Rohsoda aus 100 Sulfat, 85,3 Kalkstein und 44,1 Kohle
Alkalinität als Na_2O	22,6 —24,51	24,25—26,00	23,00—26,25
Na_2S	0,28— 0,38	0,31— 0,48	0,20— 0,37
Na_2S auf 100 Na_2O	1,15— 0,60	—	—
Na_2SO_4	0,41— 0,63	0,18— 0,90	0,18— 0,90
Gesammt-Na_2SO_4 nach Oxydation der niedrigeren Schwefelungsstufen	1,85— 2,24	0,88— 1,90	0,96— 2,00
Procentigkeit des Sodasalzes an Na_2O (Liverpooler Analyse)	57,4 —58,3	—	—
Na_4FeCy_6	—	Spuren— 0,06	Spuren— 0,052
Na_2O im trockenen Auslaugerückstand	0,21— 0,37	0,19— 0,23	0,14— 0,31

Jurisch (Chem. Ind. 1880, S. 441) giebt eine große Anzahl von Rohsodaanalysen an, größtentheils aus Muspratt's Fabrik in Widnes. Ich gebe sie in abgekürzter Form und mit ähnlicher Verwahrung wie diejenigen von Davis wieder, da eine Berechnung auf Tausendstel-Procent, wie sie im Originale ausgeführt ist, bei der Ungenauigkeit der Methoden gar keinen Sinn hat und schon die Zehntel-Procente nicht sicher sein können. (Auch kann z. B. Thiosulfat in frischer Rohsoda gar nicht vorkommen.)

	Revolver. Juli 1874	Handofen. Juli 1874	Revolver, mit Mactear's Mischung, St. Rollox 1876	Revolver, mit Mactear's Mischung, Widnes 1876
Mischung:				
Sulfat	100	100	100	100
Kalkstein	106	109	73	78
Kohle mit 10 Proc. Asche	55	56	41	$47^1/_2$
Mactear's Kalk . . .	—	—	7	$7^1/_2$
Na_2CO_3	41,6	41,8	45,3	46,2
$NaCl$	1,2	1,4	1,7	0,7
Na_2SO_4	1,2	2,3	1,5	0,4
Na_2SO_3	0,1	0,5	—	—
$Na_2S_2O_3$	—	0,3	1,1	0,6
SiO_2	2,4	4,1	3,1	2,7
Al_2O_3	1,1	1,5	1,0	0,8
Fe_2O_3	0,9	1,1	0,7	1,0
$CaCO_3$	11,6	6,6	5,1	9,7
CaO	5,7	5,8	1,3	1,7
CaS	29,8	31,9	31,0	33,6
MgO	—	0,3	0,3	0,4
Kohle	4,4	3,3	7,4	3,5

Wenn wir die kaustische Soda vernachlässigen und dem kohlensauren Natron zuzählen, wozu, wie wir schon gesehen haben und noch sehen werden, wir volle Berechtigung haben, so finden wir, daß die Rohsoda im Großen und Ganzen aus etwa 36 bis 40 Proc. Natriumcarbonat und wechselnden Mengen von Schwefelcalcium, Aetzkalk und Calciumcarbonat besteht. Daneben treten dann unter den löslichen Bestandtheilen noch vom Sulfat herrührendes Chlornatrium und unzersetztes oder durch Gyps zurückgebildetes Natriumsulfat auf, ferner Cyan- und Rhodannatrium (vom Stickstoffgehalt der Kohle), Natriumaluminat und Silicat (vom Aschengehalt der Kohle und dem Mauerwerk) und verschiedene Schwefelverbindungen des Natriums, mit mehr oder weniger Sauerstoff, herrührend von der Wirkung des Schwefelcalciums bei der Auslaugung, zugleich mit dem Luftsauerstoff. Die unlöslichen Nebenbestandtheile erklären sich meist von selbst. Ultramarin ist bekanntlich gerade zuerst in einem Sodaofen als künstliche Bildung entdeckt worden (Tessaert und Vauquelin), wird aber nur in wenigen Analysen angeführt. Das „lösliche Schwefeleisen“ ist vor-

handen in Form von Schwefeleisennatrium, welches der Lösung der Rohsoda eine gelbe bis dunkelgrüne Farbe giebt; nur bei schlechter Schmelze kommt es in nennenswerther Menge vor.

Verhalten der Rohsoda an der Luft.

Die Rohsoda zeigt, wenn sie der Luft ausgesetzt ist, was ja unter gewöhnlichen Umständen immer der Fall ist, bald eine Veränderung. Es sind hierüber viele Untersuchungen angestellt worden; die ausführlichsten von **Kolb** (Ann. de chim. et de Phys., Juni 1866, p. 35; Wagner's Jahresb. f. 1866, S. 150). Einen wesentlichen Einfluß spielt dabei die **Feuchtigkeit** und der **Kohlensäuregehalt** der Luft. Wenn die Luft von diesen beiden letzteren befreit ist, so wirkt sie auf die Rohsoda sehr wenig ein, nicht nur in der Kälte, sondern auch noch bei 100°; es entsteht nur eine geringe Gewichtszunahme und auch die Zusammensetzung ändert sich nicht sehr. Die Rohsoda, deren Analyse in der Tabelle, S. 485, Nr. 11, angegeben ist, und welche mit besonderer Sorgfalt geschmolzen war, ergab beim Auslaugen: a) wenn sie sofort ausgelaugt wurde, b) nachdem sie einen Monat fein zerrieben in trockener, kohlensäurefreier Luft bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hatte, c) nachdem sie einen Monat in einem auf 100° erwärmten Raume einem trockenen Luftstrom ausgesetzt war, d) nachdem sie vier Stunden zum Glühen erhitzt war:

	a Proc.	b Proc.	c Proc.	d Proc.
[illegible]	—	0,40	0,31	8,6
[illegible]	38,56	34,70	34,60	19,00
[illegible]	3,30	5,70	5,70	5,10
[illegible]	0,25	0,25	0,30	0,30
[illegible]	0,92	—	—	24,30

Wahrscheinlich wirkt die Luft in der Hitze, wie schon **Pelouze** (Wagner's Jahresb. f. 1866, S. 155; aus Ann. Chim. Phys. 56, 311) fand, und zwar [illegible] bei 200 bis 300°, in der Art, daß das CaS in $CaSO_4$ über[illegible] bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasser sich mit dem Na_2CO_3 [illegible] Na_2SO_4 zersetzt. Die an der Luft geglühte Rohsoda sieht [illegible] was davon herrührt, daß die Kohle verbrennt, und nur die [illegible] Eisenoxyd herstammende Färbung übrig bleibt. Es geht [illegible] daß man die Schmelze nicht länger an der Luft im glühenden [illegible] als nöthig; am besten wäre es wohl, sie in geschlossenen [illegible], doch geschieht dies der großen Umständlichkeit wegen [illegible]

[illegible] wirkt auf Rohsoda ebenso wenig wie auf Aetzkalk ein; [illegible] Kohlensäureatmosphäre nahm die Soda a um 32 Proc. an [illegible] Abgabe von Schwefelwasserstoff, und lieferte dann [illegible] welche enthielt:

Na_2CO_3	32,50
Na_2O	0,00
Na_2S	6,05
Na_2S_2	4,12

Die feuchte Kohlensäure verwandelt also zuerst den Kalk in kohlensauren, weshalb kein Aetznatron zu finden ist. Dann aber wirkt sie augenscheinlich auf das Schwefelcalcium der Rohsoda unter Bildung von $CaCO_3$ und H_2S. Ein Theil des letzteren entweicht gasförmig, ein anderer Theil bildet mit CaS das lösliche CaH_2S_2, welches dann beim Auslaugen die Bildung von Na_2S und Na_2S_2 veranlaßt.

Bei Abwesenheit von CO_2 wirkt mit Feuchtigkeit gesättigte Luft so, daß 100 g nach einem Monat bei 15° ihr ausgesetzt 157,40 wogen; die Lösung zeigte dann:

Na_2CO_3	28,70
Na_2O	6,92
Na_2S	0,30
Na_2SO_4	6,27
$Na_2S_2O_3$	Spuren

Es hatte also eine Oxydation stattgefunden, wie beim Glühen; Thiosulfat kann aber in letzterem Falle nicht entstehen, weil es Glühhitze nicht verträgt, sondern nur in ersterem. Es entsteht nach Kolb sehr wenig davon aus dem Schwefelcalcium, da dieses sofort direct in Calciumsulfat übergeht (?), dagegen aus dem Schwefelnatrium, und daher besonders aus verbrannter Rohsoda, welches viel von dem letzteren enthält. Auch das Eisen kann eine Verminderung des Titers der Rohsoda hervorrufen. Diese kann bis 3 Proc. davon enthalten, und zwar nur als Oxyd, da Schwefeleisen und Kalk bei Glühhitze Eisenoxyd und Schwefelcalcium geben. Bei Gegenwart von Wasser aber entsteht erst Eisenhydroxyd, dann aus diesem (durch das CaS) FeS; dieses oxydirt sich an der feuchten Luft erst zu Ferrosulfat, dann zu basischem Ferrisulfat, und dieses giebt dann sofort mit dem Kalk und Schwefelcalcium wieder $Fe(OH)_3$ und FeS, welche wieder dieselbe Rolle wie früher spielen; durch eine geringe Menge von Eisen kann daher schließlich sämmtliches Schwefelcalcium in Calciumsulfat (doch nur unter sehr begünstigenden Umständen, aber nicht in der Praxis!) übergeführt werden, das natürlich mit Natriumcarbonot in Calciumcarbonat und Natriumsulfat übergeht.

Aus obigen Versuchen Kolb's und Anderer erklären sich die in der Praxis beobachteten Erscheinungen vollkommen. Beim Verweilen der Rohsoda in feuchter Luft geht der Kalk zuerst in Hydrat über; indem er dabei an Volum zunimmt, bringt er Risse in den Sodaklumpen hervor, so daß diese in mehrere Stücke zerfallen. Bei längerem Aussetzen an der Luft zerfallen diese weiter zu immer kleineren Stücken und zuletzt zu Pulver. So lange soll man aber nicht warten, denn was man dabei dadurch gewinnt, daß der Kalk in kohlensauren übergeht, also weniger Natronhydrat entstehen kann, das wird bei weitem mehr als aufgewogen durch den Nachtheil, welchen die oben beschriebene Oxydation des

Schwefelcalciums hervorbringt. Man soll also nur so lange warten, bis die Schmelze hinreichend abgekühlt ist, um sie bequem zerbrechen und handhaben zu können; dabei wird auch schon ein Theil des Kalks sich löschen und die Zertheilung der Brode erleichtern. Dafür ist ein Tag nach dem Ziehen der Schmelze kaum genügend, aber zwei Tage sind genug, und man sollte wo möglich nicht darüber gehen, obwohl Kolb selbst drei bis sechs Tage erlauben will, schon darum, weil die der Schmelze noch innewohnende Wärme ihre Auslaugung wesentlich unterstützt.

Es muß jedoch erwähnt werden, daß dem Verfasser in einer großen Fabrik, welche sehr schöne und starke Soda macht, angegeben wurde, dies komme daher, weil man die Rohsoda einige Wochen liegen lasse, ehe man sie auslauge. Ob dem wirklich so ist, möchte ich doch dahin gestellt sein lassen; übrigens lagen die Brode daselbst nicht, wie gewöhnlich, auf einer großen Bühne der Luft ausgesetzt, sondern waren in einem engen, kastenartigen, der Luft nicht ausgesetzten Raume zusammengepackt (was viel Arbeitslohn kosten muß).

Bei längerer Aufbewahrung an gewöhnlicher, Wasser und kohlensäurehaltiger Luft, ändert sich die Rohsoda fortwährend auf Kosten ihrer Güte. Nach Erdmann (Wagner's Jahresb. f. 1860, S. 181) enthielt eine Probe von ursprünglich 29 Proc. Gehalt an Natriumcarbonat nach 27 jähriger Aufbewahrung nur noch Spuren von diesem Salze.

Die Einwirkung des Wassers auf die Rohsoda,

eines der wichtigsten Capitel aus der Sodafabrikation, ist ebenfalls von Kolb (a. a. O.) ausführlich studirt worden. Daß in der Rohsoda kein Aetznatron als solches vorkommt, ist schon dadurch bewiesen, daß sie an Alkohol nichts Lösliches abgiebt, selbst nach vorhergehender Befeuchtung, um das Na_2O in $NaOH$ zu verwandeln (Pelouze, Unger); auch Kynaston und Scheurer-Kestner haben dasselbe gezeigt und bewiesen, daß seine Gegenwart in den Laugen nur von der Einwirkung des Kalkes auf das Natriumcarbonat herrührt. Kolb bewies dies ferner dadurch, daß er aus einer und derselben Rohsoda je nach der Wassermenge, Temperatur und Dauer der Behandlung die verschiedensten Mengen von Aetznatron erhielt. Noch mehr gilt dies vom Schwefelnatrium, das in guter Rohsoda nur spurenweis vorkommt, aber bei der Behandlung mit Wasser je nach der Art des Auslaugens, in sehr verschiedener Quantität auftritt; gewöhnlich kann dann auch nur Einfach-Schwefelnatrium vorkommen, weil die Polysulfurete bei Gegenwart von Aetznatron in Monosulfuret übergehen müssen.

Um nun die Wirkung des Wassers auf die Rohsoda zu erforschen, wendete Kolb die S. 485 u. 488 angeführte und auch sonst zu seinen Versuchen benutzte Rohsoda an, und behandelte je 100 g derselben 1. mit verschiedenen Mengen Wasser (350, 500, 1000 und 2000 ccm), 2. verschieden lange Zeit (6 Stunden, 24 Stunden, 1 Woche), 3. bei verschiedener Temperatur (15°, 40° und 60°), und ermittelte hierauf den Gehalt der Flüssigkeit an Natriumcarbonat, sowie die durch Einwirkung dieses Salzes auf den Kalk und das Schwefelcalcium entstandenen Mengen von Aetznatron und Schwefelnatrium. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten.

100 g Rohsoda behandelt mit	ccm Wasser	6 Stunden lang bei:			24 Stunden lang bei:			1 Woche lang bei:		
		15°	40°	60°	15°	40°	60°	15°	40°	60°
	350									
Na_2CO_3 . . .		—	—	—	34,7	31,4	31,5	31,5	25,8	26,4
Na_2O		—	—	—	5,7	7,8	7,6	7,6	9,5	7,2
Na_2S		—	—	—	Spur	0,2	0,3	Spur	2,2	3,7
	500									
Na_2CO_3 . . .		38,5	37,4	31,5	38,6	35,4	26,8	37,0	34,2	25,5
Na_2O		3,3	3,9	6,8	3,3	5,1	6,7	4,2	5,7	6,6
Na_2S		0,2	0,3	0,7	0,3	0,4	4,7	0,3	0,4	5,9
	1000									
Na_2CO_3 . . .		40,2	35,9	34,2	38,6	34,2	31,1	35,2	31,4	23,2
Na_2O		2,3	4,4	5,4	3,3	6,0	6,6	5,0	6,3	6,0
Na_2S		0,3	0,5	0,8	0,3	0,8	2,0	0,3	0,8	7,8
	2000									
Na_2CO_3 . . .		38,2	36,1	37,9	37,6	34,7	33,1	34,5	31,5	19,5
Na_2O		3,3	4,7	3,3	3,8	5,9	6,2	5,3	6,3	6,3
Na_2S		0,2	0,5	0,6	0,4	0,5	1,0	0,5	1,5	10,2

Hieraus kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Kausticität (die Menge des entstandenen Aetznatrons) wird nicht wesentlich beeinflußt durch die Menge des Wassers, nimmt aber sowohl mit der Dauer der Digestion, als mit der Erhöhung der Temperatur zu. Dies ist nicht befremdend, da schon von vornherein genug Wasser vorhanden war, um die Reaction zu ermöglichen.

2. Der Schwefelnatriumgehalt der Lauge wächst ebenfalls nur sehr wenig mit steigender Wassermenge, dagegen sehr bedeutend, wenn die Digestionszeit und die Temperatur erhöht werden.

3. Die Mengen des gebildeten Aetznatrons und Schwefelnatriums scheinen nicht in Beziehung zu einander zu stehen; die Verminderung des Natriumcarbonatgehaltes steht nicht nur mit der Bildung des Aetznatrons, sondern auch mit der des Schwefelnatriums in Beziehung; das letztere scheint also direct aus dem Carbonat, nicht aus dem Aetznatron zu entstehen.

Um die Reactionen, welche die Schwefelung der Lauge herbeiführen, genauer kennen zu lernen, stellte Kolb Versuche über die Wirkung des Wassers auf reines Schwefelcalcium allein, und in Gegenwart von Natriumcarbonat, Aetznatron und Kalk, theils für sich, theils vereinigt, an. Das Schwefelcalcium ist in Wasser sehr wenig löslich. 1 Liter Wasser löst nach Kolb in 48 Stunden auf:

bei	10°	18°	40°	60°	90°	nach zweistündigem Kochen:
	0,15	0,23	0,30	0,48	0,33	0,27 g CaS

[Gossage (Chem. News 6, 269) erklärt das Einfach-Schwefelcalcium für „unlöslich" in Wasser; nach Scheurer-Kestner (Compt. rend. 57, 1013) löst sich 1 Thl. CaS bei 12,6° in 12,500 Thln. Wasser. Nach meiner Ansicht ist

das Schwefelcalcium im unzersetzten Stande so gut wie unlöslich; die oben von Kolb gefundene größere Löslichkeit ist nur durch hydrolytische Spaltung zu erklären; vgl. weiter unten und im 16. Capitel.] Chlornatrium bewirkt eine Verminderung der Löslichkeit des Schwefelcalciums; bei Zusatz von 5 g NaCl löst 1 Liter Wasser nur

bei	10°	40°	60°
	0,07	0,18	0,42 g CaS.

Eine sehr unbedeutende Erhöhung der Löslichkeit des CaS wird durch Zusatz von Natriumsulfat bewirkt. Kalkwasser bewirkt keinen deutlichen Unterschied. Jedenfalls geht das CaS dabei nicht als solches in Lösung, sondern als Calciumsulfhydrat:

$$2\,CaS + 2\,H_2O = CaH_2S_2 + CaH_2O_2.$$

Diese Umwandlung erfolgt nach Kolb nur sehr langsam, selbst wenn das CaS mit Wasser gekocht wird. Für sich allein hat auch die Gegenwart von Kalk keine Wirkung darauf, wohl aber, wenn zugleich Natriumcarbonat vorhanden ist. Eine Lösung von Aetznatron (3,15 g Na_2O im Liter) nimmt aus CaS sowohl bei 10° als bei 100° nur Spuren von Schwefel auf; ebenso Lösungen von 16,7, 42 oder 79 g Na_2O pro Liter. Aber wenn man diese stärkeren Lösungen mit CaS längere Zeit, z. B. 48 Stunden, bei Temperaturen von 40 bis 100° digerirt, so findet die Reaction:

$$CaS + 2\,NaHO = CaO_2H_2 + Na_2S$$

um so vollständiger statt, je concentrirter die Lösungen waren. Umgekehrt wird Schwefelnatrium durch Kalk nicht verändert.

Eine gesättigte Natriumcarbonatlösung wirkt fast gar nicht auf CaS; dagegen tritt bei steigender Verdünnung immer größere Zersetzung ein, und diese wächst auch durch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Digestion, wird aber durch die Gegenwart von etwas Aetznatron bedeutend verlangsamt; ebenso von Kalk, wohl weil dieser Aetznatron erzeugt.

Folgende Tabelle zeigt das Nähere:

Ueberschüssiges CaS behandelt mit 1 Liter einer wässerigen Lösung, enthaltend:			Von 100 Thln. Na_2CO_3 sind durch Umwandlung in Schwefelnatrium verschwunden nach einer Digestionszeit von:		
Na_2CO_3 g	Na_2O g	CaO g	6 Stunden bei 15°	48 Stunden bei 15°	48 Stunden bei 60°
37	—	—	4,75	21,5	32,5
37	—	5	1,19	9,2	22,4
80	—	—	1,25	6,1	17,0
80	—	5	0,71	1,3	14,0
80	5	—	0,68	1,1	11,2
130	—	—	0,51	2,4	3,2 [1]
130	—	10	Spuren	0,9	3,1 [1]
285	—	—	0,20	1,8	4,8
285	10	—	Spuren	1,1	3,4
285	—	10	Spuren	0,9	3,1

[1] Nach zweistündigem Kochen.

Aus obigen Untersuchungen über die Wirkung des Wassers auf Rohsoda und deren einzelne Bestandtheile zieht Kolb den Schluß, daß der Fabrikant, um möglichst wenig Aetznatron und Schwefelnatrium in seine Laugen zu bekommen, die Rohsoda möglichst schnell, mit möglichst wenig Wasser und bei möglichst niedriger Temperatur auslaugen soll; am besten wäre es, wenn man einen Apparat erfände, mittelst dessen man die Rohsoda in der Kälte in wenig Stunden auslaugen und dabei gleich eine ganz concentrirte Lauge erhielte, welche dann fast frei von Schwefelnatrium wäre. Obiges ist den Fabrikanten schon vor Kolb aus der Praxis bekannt gewesen, aber die Erfüllung seines Desideratums für einen vollkommenen Auslaugungsapparat wird wohl immer ein frommer Wunsch bleiben, weil Entgegengesetztes darin verlangt wird: kalte Auslaugung neben Schnelligkeit und neben Concentration der Laugen.

Auch Pelouze (Compt. rend. 62, 315; Wagner's Jahresb. f. 1866, S. 166) hat eine ähnliche Untersuchung angestellt, welche indessen der Arbeit von Kolb auf diesem Felde nichts wesentlich Neues hinzufügt, und mehr als Argument gegen die Theorie des Calciumoxysulfurets von Wichtigkeit ist.

Wir werden im 16. Capitel sehen, daß das Schwefelcalcium bei längerer Berührung mit Wasser eine hydrolytische Spaltung erfährt, nach der Reaction:

$$2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2.$$

Das entstehende, leicht lösliche Calciumsulfhydrat setzt sich natürlich augenblicklich mit Natriumcarbonat in unlösliches Calciumcarbonat und in Lösung bleibendes Schwefelnatrium um. Alle Umstände, welche die hydrolytische Spaltung des Schwefelcalciums befördern oder hemmen, werden demnach die Entstehung von Schwefelnatrium in den Sodalaugen begünstigen oder zurückhalten. Die von Kolb, sowie sonst in der Großpraxis gemachten Beobachtungen sind alle besondere Fälle eines allgemeinen Satzes, den wir so ausdrücken können: Höhere Temperatur, längere Berührungsdauer und größere Wassermengen befördern die Hydrolyse des Schwefelcalciums, die Gegenwart fremder Salze hält dieselbe zurück.

Behandlung der Rohsoda vor dem Auslaugen zur Zerstörung von Cyanverbindungen.

Nach einem Patente von Mathieson und Hawliczek (Engl. Pat. Nr. 5456, 1886; Deutsch. Pat. Nr. 40 987) zerstören sie die Cyanverbindungen in der Rohsoda durch Behandlung derselben bei einer Temperatur von 360 bis 416° mit überhitztem Wasserdampf. Hawliczek berichtet hierüber ausführlich, mit Abbildungen, im Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 351. Ferrocyanür, Cyanat und Rhodanür werden sämmtlich dabei in Carbonat verwandelt, während der Stickstoff quantitativ als Ammoniak fortgeht. Bei Ferrocyannatrium stellt er sich die Reaction nach folgender Gleichung vor:

$$Na_4Fe(NC)_6 + 10\,H_2O = 2\,Na_2CO_3 + 6\,NH_3 + 4\,CO + H_2 + Fe.$$

Das Ammoniak wird als solches verdichtet oder in schwefelsaures Salz umgewandelt. Die Rohsoda muß zu diesem Zwecke möglichst porös sein; je niedriger

die Schmelztemperatur war, desto mehr Cyanverbindungen wird sie enthalten (vgl. S. 469). Man zerbricht sie möglichst bald (1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden nach der Entleerung aus dem Ofen) in Stücke von 75 bis 125 mm Durchmesser und stürzt sie in Eisenblechcylinder mit halbkugelförmigem Boden, die ringsum von einem Feuercanal umgeben sind, in dem die heißen abgängigen Rauchgase einer Revolver-Ofen-Feuerung circuliren, und die Rohsoda auf 370 bis 420° erhitzen. Oben in diesen Cylindern münden Röhren, die auf 260 bis 300° überhitzten Wasserdampf einführen; unten befinden sich andere Röhren, durch die der überschüssige Wasserdampf mit dem Ammoniak nach den Condensationsvorrichtungen geleitet wird. Wenn die Temperatur erheblich über 427° steigt, so wird viel Ammoniak zerstört und können sogar Cyanide zurückgebildet werden. Bei guter Arbeit kann man über 90 Proc. des vorhandenen Cyans als Ammoniak gewinnen, und erhält so etwa 3 kg Ammoniumsulfat auf je drei Sodaschmelzen (d. i. von 450 kg Sulfat), was einem Bruttogewinne von über 2 sh. pro Tonne Sulfat entspricht. (Bei der Discussion von Hawliczek's Vortrag wurde bezweifelt, ob mehr als ein Viertel dieses Gewinnes erhalten werden könnte.) Arbeitslohn und Dampfverbrauch seien sehr gering. Die Laugen sind so gut wie ganz frei von Ferrocyan und auch das Schwefelnatrium findet sich sehr vermindert. Bei Anwendung dieses Verfahrens lohne es sich sogar, die Menge der Cyanverbindungen in der Rohsoda absichtlich zu vermehren, was durch Anwendung von stickstoffreicher Schmelzkohle und möglichst geringe Schmelzhitze erreicht werden könne (hierüber sind eine Menge von Einzelversuchen angeführt); auch empfehle es sich, einen Theil der Reductionskohle, bis zu einem Drittel des Ganzen, erst unmittelbar vor der Beendigung der Operation, ehe die Schmelze sich verdickt, zuzusetzen. (Die Bestimmung der Temperaturen geschah durch ein „gewöhnliches Pyrometer“, und dürfte daher als recht unsicher anzusehen sein. Ich kann von einer Verbreitung dieses Verfahrens nichts hören; der dabei erzielte Gewinn dürfte die Kosten und Umstände kaum aufwiegen.)

Auslaugen der Rohsoda.

In der Kindheit der Sodafabrikation wurde die Schmelze, so wie sie aus dem Sodaofen kam, direct in den Handel gebracht, und namentlich von den Seifensiedern gekauft. Sie wurde namentlich in Marseille in großem Maßstabe für diesen Zweck gemacht und von dort noch 1818 in dieser Form nach London importirt (Mactear, Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow district, p. 26). In England war sie als „British Barilla“ bekannt, und enthielt gewöhnlich 10 bis 12 Proc. Kochsalz, was natürlich bei der Seifenfabrikation meist nichts schadete. Nach dem im Vorigen Gesagten ist es selbstverständlich, daß die Qualität dieser künstlichen „Barilla“ bei längerer Aufbewahrung sich fortwährend verschlechtern mußte, auch wenn sie in Fässern aufbewahrt wurde; die Bildung von Schwefelnatrium schadet freilich nicht so viel, weil dieses noch immer die Fette verseift, aber das Natriumsulfat war ein reiner Verlust. Auch Glas wurde direct mit roher Soda geschmolzen, selbstverständlich nur ganz schlechtes, grünes.

Als verkäufliches Product ist die Rohsoda aus sehr nahe liegenden Gründen fast überall schon längst aus dem Handel verschwunden; nur an wenigen Orten in Frankreich giebt man sie noch an benachbarte Seifensieder ab. Sie wird jetzt immer dem Processe des Auslaugens unterworfen, um die löslichen von den unlöslichen Theilen zu trennen, theils um ein reineres Product zu erhalten, theils um die Rückbildung von Sulfat aus dem Natriumcarbonat und andere schädliche Einwirkung des Schwefelcalciums zu verhindern. Anscheinend ist das Auslaugen ein sehr einfacher Proceß; aber in der That ist nicht nur die mechanische Leitung desselben erst in neuerer Zeit auf den richtigen Weg gekommen, um eine völlig concentrirte Lösung mit möglichst wenig Kosten zu erlangen, sondern man muß überhaupt bedenken, daß der hierbei vorgehende Proceß weit entfernt davon ist, ein nur mechanischer zu sein, und daß die schädlichen chemischen Veränderungen, welche mit der Masse vor sich gehen, gerade durch solche Umstände begünstigt werden, welche auch einer guten Auslaugung günstig sind, wie Erhöhung der Temperatur und längere Zeitdauer der Digestion (vgl. S. 491 bis 493). Die Leitung der Laugerei erfordert daher große Umsicht, und einen intelligenten, aufmerksamen Arbeiter, damit nicht dabei eine an sich völlig gute Rohsoda eine schlechte Lauge gebe.

Auch beim besten Willen und bei aller Anstrengung gelingt es nicht, die Auslaugung im Großen so zu leiten, daß man nicht dabei einen Theil des Sulfats zurückbildet. Bei sehr guten Schmelzen bleibt im Ofen selbst nur etwa 1 Proc. des Sulfats unzersetzt; bei Cylinderöfen sogar meist noch viel weniger. Aber in den Laugen, wie sie im Großen gewonnen werden, findet man in vielen der Fabriken 3 bis 4 Proc. Sulfat (auf die Soda umgerechnet), und bei Vernachlässigung der angeführten Vorsichtsmaßregeln leicht das Doppelte. Wie das Sulfat hier entsteht, ist schon gezeigt worden (S. 489); das Liegen der Rohsoda an der Luft, namentlich im feuchten Zustande, hat damit das Meiste zu thun.

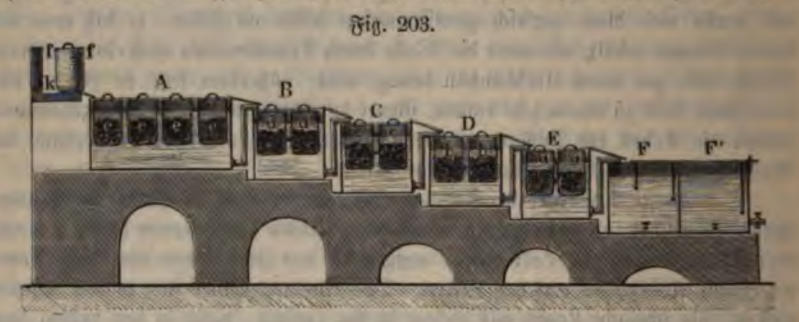
Auch die Bildung von Schwefelnatrium beim Auslaugen ist nicht ganz zu vermeiden, und nur durch Beobachtung aller Sorgfalt, namentlich durch schnelle und nicht zu warme Auslaugung in Schranken zu halten; damit geht gewöhnlich auch die Bildung von Aetznatron Hand in Hand, welche ihrerseits namentlich bei verdünnteren Laugen, in welchen sich bekanntlich die Soda leichter durch Kalk kausticisirt, eintritt.

Die Rohsoda wird bei den neueren Auslaugungsverfahren gerade in gröberen Stücken erfordert, und nur eben so weit zerschlagen, um sich leicht handhaben zu lassen; die früher für sie gebräuchlichen Brechwalzen, Stampfen oder Mühlen sind daher meist in Wegfall gekommen. Wenn die Schmelze porös genug ist, worüber früher schon das Nöthige gesagt worden, so durchdringt die Auslaugungsflüssigkeit dann die Masse weit besser, als wenn sie fein gemahlen ist. Es ist im Gegentheile wesentlich, daß die Stücke der Rohsoda hinreichende Festigkeit haben, um auch während des Auslaugens noch längere Zeit ihre Form zu behalten, wenigstens bis die ganze Masse völlig gleichmäßig von Flüssigkeit durchdrungen ist. Daß sie freilich, wie es manchmal verlangt wird, noch bis zu Ende des Auslaugens die ursprüngliche Form bewahren sollen, ist eine unmöglich zu erfüllende Bedingung; an diesem Zeitpunkte ist die Masse auf $^3/_5$ bis $^1/_2$ des ursprünglichen

wenn man sie gerade unter die Oberfläche desselben bringt, als wenn man sie auf den Boden des Gefäßes legt; im letzteren Falle bedeckt sich bald die Substanz mit einer concentrirten Lösung ihrer selbst, welche ihre Berührung mit dem darüber stehenden Wasser verhindert und, wenn man nicht umrührt, nur sehr langsam durch Diffusion das letztere zu dem am Boden liegenden Salze gelangen läßt; im ersteren Falle dagegen sinkt die gebildete Salzlösung zu Boden, so daß immer wieder frisches Wasser zu dem Salze, Zucker ꝛc. gelangt. Clément-Desormes verfuhr daher so, daß er die Rohsoda in durchbrochenen Gefäßen gerade unter den Spiegel der Flüssigkeit brachte, und arrangirte auch im Uebrigen den Apparat in solcher Weise, um die Auslaugung recht methodisch zu machen.

Der Clément-Desormes'sche Apparat ist in Fig. 203 abgebildet. Die grob zerschlagene Rohsoda kommt in Siebkästen *aa* bis *ee* aus gelochtem Eisenblech, welche oben mit Oesen versehen sind und an einem durch diese gesteckten Eisenstab in die Auslaugebehälter *A* bis *E* so weit eingehängt sind, daß sie unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchen. Meist kommen zwei oder selbst vier Lochkästen in die, dann entsprechend größeren, Kästen *A* bis *E*. Die Kästen *A* bis *E*

Fig. 203.



sind gewöhnlich zu zweien neben einander, und stufenweise in nur ein wenig gegen einander erhöhten Reihen aufgestellt. Die Figur zeigt fünf solcher Reihen; in Wirklichkeit sind gewöhnlich 12 bis 15 vorhanden. Das Auslaugewasser tritt wieder zuerst in die obersten Kästen *A* ein, aus diesen vermittelst des Uebersteigrohres in die nächst tieferen *B*, in der Weise, daß die Flüssigkeit vom Boden des höheren auf den nächst tieferen oben einfließt, und gelangt so durch alle Reihen hindurch, bis die ganz concentrirte Lauge schließlich in die Klärbassins *FF'* abfließt. Auf diese Weise mischen sich also nicht Laugen von verschiedenem specifischen Gewichte, sondern dieses letztere nimmt allmälig durch die ganze Reihe hindurch zu.

Umgekehrt werden die Siebkästen *aa* bis *ee* mit der Rohsoda zuerst in die tiefsten Laugereikästen *E* eingesenkt, kommen nach einiger Zeit in die nächst höheren *D* und so fort; der letzte Siebkasten wird, wenn man ihn aus dem frischen Wasser in dem obersten Kasten herausgenommen hat, noch (bei *f*) abtropfen gelassen, und dann sein Inhalt als unbrauchbar auf die Halde gestürzt. Auch hier kommt also die starke Lauge mit frischer Soda, das frische Wasser mit fast ausgelaugter Soda zusammen, und erfolgt eine stufenweise Ausziehung des Löslichen in methodischer Weise. Das Hinüberschaffen der Kästen wird dadurch er-

leichtert, daß über dem Apparate ein hin und her verschiebbarer Flaschenzug oder dergleichen Winde angebracht ist, welchen man über jedes einzelne Gefäß bringen kann. Ein Dampfrohr läuft neben den beiden Kästenreihen hin, und man erwärmt damit deren Inhalt, und zwar stufenweise mehr von oben nach unten gehend, also steigend mit der Concentration der Lauge. Jeder Siebkasten faßt 25 bis 50 kg Rohsoda, und auf je 1000 kg in 24 Stunden auszulaugende Rohsoda braucht man 40 bis 50 solcher Filterkästen.

Man läßt gewöhnlich die beiden Siebe je 25 bis 30 Minuten in einem Kasten, ehe man sie in den nächst höheren hebt; bei 15 Sieben dauert es also acht Stunden, ehe ein Sieb von unten nach oben angekommen ist; man läßt es dann auf einer geneigten Ebene abtropfen, ersetzt es in dem höchsten Kasten durch ein anderes und so fort. Jedesmal, wenn man schließlich unten ein frisches Sieb voll Rohsoda einsetzt, läßt man oben etwa das doppelte Volum Wasser einfließen. Es müssen unten eine ganze Anzahl Klärbassins vorhanden sein, weil die Laugen sehr trübe abfließen.

Die Clément-Desormes'sche Laugerei war auf dem Continent, in Frankreich und Deutschland, früher allgemein eingeführt, und ist daselbst durch die viel einfachere und bessere jetzt gebräuchliche Methode erst nach 1862 verdrängt worden, als die letztere (irrthümlicherweise als Shanks'sche bezeichnet) durch den Hofmann'schen Bericht über die Londoner Ausstellung allgemeiner bekannt wurde. Die erstere liefert zwar concentrirte Laugen bei völliger Erschöpfung der Soda; aber bei der häufigen Bewegung der Siebkästen setzt sich die Masse in diesen sehr dicht zusammen, namentlich wenn die Kästen aus der Flüssigkeit herausgehoben sind, und die einzelnen Theilchen der Masse nicht mehr durch die Flüssigkeit theilweise getragen werden; daraus folgen dann wieder sehr trübe, schlammige Laugen, und es wird die Arbeit des Auslaugens dadurch auch sehr verzögert, was oftmalige Behandlung und also große Häufung der Apparate neben Verschlechterung der Laugen herbeiführt. Namentlich aber verursacht diese Methode sehr viel Arbeit, theils durch das fortwährende Wechseln der Lochkästen, theils durch das sehr häufig nothwendig werdende Reinigen und Nachbohren der Löcher. Für 3500 kg Rohschmelze täglich braucht man z. B. 160 bis 170 Siebe und acht Arbeiter, vier bei Tag und vier bei Nacht. Ein einziger englischer Sodaofen würde 300 Siebe brauchen. Endlich beansprucht der Clément-Desormes'sche Apparat auch einen sehr großen Raum.

Man muß übrigens für diese Laugerei, um eben ein festeres, weniger zerfallendes Product zu erhalten, die Rohsoda in geeigneter Art schmelzen, namentlich mit weniger Kohle als für das englische Verfahren, und dies erklärt auch das abweichende Aussehen der früheren französischen Rohsoda von der englischen; sie ist viel heller als die letztere, oft ganz gelblich weiß, und immer von viel festerer Textur.

Es ist sehr merkwürdig, daß die zugleich einfachste, in der Anlage billigste und dabei weitaus rationellste und vollkommenste Auslaugungsmethode, welche jetzt beschrieben werden soll, so lange Zeit gebraucht hat, ehe sie sich allgemein eingeführt hat. Diese Methode wird gewöhnlich als die Shanks'sche Laugerei bezeichnet, nachdem A. W. Hofmann in seinem Report of the Juries 1862,

p. 22, auf die Autorität von Gossage hin, die Ehre der Erfindung unbedingt dem Sodafabrikanten James Shanks zu St. Helens vindicirt hatte. Zwar hatte früher Muspratt in seinem Dictionary of Chemistry **II**, p. 926, behauptet, daß die betreffende Methode von Dunlop in der Tennant'schen Fabrik zu St. Rollox bei Glasgow eingeführt worden sei, nachdem er sie „im Auslande" kennen gelernt habe; aber Hofmann's Angabe wurde fast allgemein als richtig angenommen. Hierzu liegt nun freilich kein Grund mehr vor, seitdem Scheurer-Kestner in dem Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse (Sitzung vom 28. Februar 1868) die Sache völlig klar gestellt und die Richtigkeit der Angabe von Muspratt erwiesen hat.

Scheurer-Kestner berichtet daselbst, er habe im October 1856 mit dem Director Gundelach aus Mannheim auf einer Reise in Schottland die Tennant'sche Fabrik besucht. Daselbst habe ihnen Dunlop den mit Verdrängung der Laugen arbeitenden Auslaugungsapparat in derselben Gestalt wie heute in Function gezeigt und dabei angegeben, der Apparat sei schon seit mehr als zehn Jahren in Thätigkeit (nach Muspratt eben seit 1843); ferner sagte Dunlop aus, er habe den Apparat in Folge eines Rathes construirt, welchen ihm Gundelach selbst auf einer früheren Reise gegeben habe. Gundelach selbst aber theilte Scheurer-Kestner mit, daß die ursprüngliche Idee dazu von dem bekannten Physiker Professor Buff in Gießen ausgegangen sei, welcher schon einige Jahre früher in der Fabrik von Kestner zu Thann einige Versuche darüber gemacht habe, die freilich keine weitere Folge hatten; darauf gestützt, habe Gundelach Dunlop den betreffenden Rath gegeben. Nach diesem auf directen persönlichen Wahrnehmungen und Mittheilungen beruhenden Zeugniß von Scheurer-Kestner ist es nicht mehr zu bezweifeln, daß die jetzt allgemein übliche methodische Laugerei zuerst von Buff vorgeschlagen und zuerst von Dunlop praktisch ausgeführt worden ist, wahrscheinlich viele Jahre, ehe Shanks, möglicherweise unabhängig davon (sollte er wirklich nie das Verfahren in St. Rollox gesehen oder davon gehört haben?) dieselbe in Lancashire einführte.

In einer Biographie von Shanks, die ein Ungenannter im Chemical Trade Journal 1890, **6**, 189 veröffentlicht hat, wird meine obige (schon in der ersten Auflage dieses Werkes genau ebenso gegebene) Darstellung des Sachverhaltes als irrig bestritten, und Shanks als der wahre Erfinder des gewöhnlich nach ihm benannten Auslaugeverfahrens hingestellt. Es wird jedoch dafür absolut kein Beweis gegeben, als daß Gossage ihn für den Erfinder gehalten habe, und daß Shanks nicht der Mann gewesen sei, sich die Erfindung eines Anderen anzueignen. Das bedeutet jedoch wirklich gegenüber den documentarischen Beweisen, die Scheurer-Kestner anführt, einfach gar nichts. Es steht eben fest, daß Buff die Idee gefaßt und Dulop sie ausgeführt hatte, viele Jahre bevor Shanks entweder ganz von selbst darauf kam oder nach unbestimmten Andeutungen, die er darüber empfangen haben mochte, die Sache in seiner eigenen Weise ausführte. Daß man in Lancashire diesen Apparat allgemein „Shank's vats" nennt, ist doch wahrlich ebenso wenig ein Beweis dafür, daß er sie zuerst erfunden hat, als man sagen kann, daß Amerigo Vespucci Amerika entdeckt hat, weil es nach ihm benannt ist.

Es ist ungemein auffallend, daß der Buff-Dunlop'sche Apparat, welcher seit etwa 1860 in England wohl der allein übliche war, im Auslande sich so sehr langsam Bahn gebrochen hat. Zwar führte ihn Scheurer-Kestner bald nach seiner Rückkehr von England (1858) in Thann aus; aber die anderen französischen Fabrikanten folgten ihm nicht nach. In der letzten Auflage von Payen's Précis de chimie industrielle (von 1877) wird der Clément-Desormes'sche Apparat noch als der hauptsächlichste beschrieben und dem als Shanks'schen bezeichneten sind nur acht Zeilen gewidmet. In Belgien wurden nach Chandelon 1864 nur Clément'sche Apparate angewendet. In Deutschland führte Gundelach die Buff-Dunlop'sche Methode zu derselben Zeit wie Scheurer-Kestner (1858) in die Mannheimer Fabrik ein, hatte aber, wie es scheint, längere Zeit keinen Nachfolger darin; Schaffner führte die Methode 1865 in Außig ein, und erst von jener Zeit ab gelangte sie in Deutschland und Oesterreich, aber auch nur allmälig, allgemeiner zur Einführung.

Nach Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl. (1877), 5, 356 solle man sich des Clément'schen Apparates noch vielfach bedienen. Nach meinen Erkundigungen war aber der letzte solche Apparat in Deutschland schon 1877, in Frankreich vermuthlich ebenfalls um diese Zeit, außer Betrieb gesetzt worden.

Die Buff-Dunlop'sche Laugerei behält von der Clément-Desormes'schen die Lagerung der Masse soweit möglich gerade unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit bei, ebenso die methodische (übrigens schon viel ältere) Begegnung von frischer Masse mit fast ganz concentrirten Laugen, und von fast ausgelaugter Masse mit frischem Wasser, fügt aber noch ein Princip von entscheidender Wichtigkeit hinzu, nämlich dasjenige, die auszulaugende Masse an demselben Orte ruhen zu lassen, bis sie völlig erschöpft ist, und nur die Flüssigkeit in rationeller Weise circuliren zu lassen, so daß sie sich allmälig anreichert und in umgekehrter Ordnung mit der Rohsoda in Berührung kommt. Dadurch, daß die Rohsoda stets an einer und derselben Stelle liegen bleibt, bis sie völlig erschöpft ist, um dann erst hinausgeschafft und auf die Halde gestürzt zu werden, bleibt ihre poröse Beschaffenheit viel länger erhalten, und selbst nachdem die Stücke längst ihre Form verloren haben und zu mehr oder weniger grobem Pulver zusammengesunken sind, setzt sich dieses doch nie so fest zusammen, als in den Clément-Desormes'schen Kästen, weil die Masse stets unterhalb der Flüssigkeit bleibt, und ein Theil ihres Gewichtes mithin stets von der letzteren getragen wird. Aus diesem Grunde kann man schon von vornherein mit einer viel geringeren Menge von Auslaugegefäßen und in kürzerer Zeit auslaugen, als früher, und vor allem erspart man ganz außerordentlich an Arbeit, wie dies ohne alle Erklärung deutlich ist. Ein Mann bei Tag und einer bei Nacht können das Product von fünf bis sechs Sodaöfen, d. h. 30 000 bis 36 000 kg Rohsoda, auslaugen, allerdings abgesehen von dem Ein- und Ausfüllen der Masse, wofür man pro Ofen einen Mann rechnen kann. Ein anderer sehr wichtiger Vorzug davon, daß man die Rohsoda nie von Flüssigkeit entblößt, ist der, daß die Oxydation des feuchten Schwefelcalciums zu Gyps durch den Luftsauerstoff verhindert wird, welche zu Verlusten an Soda führt.

Die Auslaugungskosten mit dem Clément'schen System beliefen sich 1864 nach Chandelon (Monit. Scient. 1864, p. 52) auf 5 Frcs. für eine Tonne

Rohsoda, gegenüber 72 Cent. mit dem Shanks'schen System in England, bei höheren Arbeitslöhnen daselbst.

Das Princip der ruhenden Masse involvirte aber noch ein anderes. Es war nicht mehr möglich, die Bewegung der Flüssigkeit, wie bei allen früheren Laugereien, durch Niveaudifferenzen der Kästen zu erreichen; denn da bei ruhender Masse alle Kästen mit derselben frischen Masse gefüllt werden, so müssen die zu einem System gehörigen Kästen selbstverständlich in einer Horizontalebene aufgestellt sein, und es muß jeder einzelne Kasten alle Stadien der Laugerei durchlaufen, also als erster, mittlerer und letzter für den Eintritt des Wassers fungiren; es muß mithin ein eigentliches Circulationssystem bestehen. Dies könnte nun z. B. dadurch erreicht werden, daß die Flüssigkeit vom Boden des einen Gefäßes immer oben auf das nächste gepumpt wird; in der That bedient man sich in anderen Fällen, z. B. bei der nassen Kupferverhüttung, bei der Schützenbach'schen Rübenzuckerextraction etc. für diesen Zweck der Injectoren, Kreiselpumpen u. dergl. In der Sodafabrikation dagegen, und seitdem auch in vielen anderen analogen Fällen, bewirkt man die Circulation der Flüssigkeit ohne alle mechanischen Hülfsmittel einfach durch den hydrostatischen Druck derselben. Merkwürdigerweise ist diese Sache, obwohl sie an sich außerordentlich einfach ist, in Hofmann's Report of the Juries, p. 23, irrthümlich erklärt. Es ist daselbst als bewegendes Princip für die Laugen der Umstand angeführt, daß sie bei ihrer Anreicherung ein immer höheres Volumgewicht bekommen, und daß eine bestimmte Schicht einer schwächeren Lauge durch eine weniger hohe Schicht starker Lauge im Gleichgewicht erhalten wird. Es wird also im Ruhezustande eines Systemes von Auslaugekästen das Niveau desjenigen, in welchen frisches Wasser eingeflossen ist, am höchsten, und in demjenigen, welcher die ganz concentrirte Lauge enthält, am niedrigsten stehen. Es ist also allerdings gewissermaßen eine schiefe Ebene vorhanden; aber wenn es a. a. O. heißt, daß man diese als „working declivity" benutze, und daß die Lauge darum weiter fließen könne, weil ihr Niveau in den stärkeren Kästen niedriger als in den schwächeren stehe, so ist dabei übersehen, daß sich die Sache genau umgekehrt verhält; trotz dieses äußerlich niedrigeren Niveaus kann, nach dem System der communicirenden Röhren, die Flüssigkeit aus dem stärkeren Schenkel nur dann ausfließen, wenn diejenige in dem schwächeren Schenkel noch höher steht, als der Differenz in ihrer relativen Dichtigkeit entspricht. Man könnte also bei horizontal aufgestellten, gleich hohen Gefäßen das Hofmann'sche Princip nur dazu benutzen, um die Flüssigkeit von dem stärkeren Gefäße nach dem schwächeren hin zu drücken, weil bei gleichem Höhenstande ein Druck von jenem nach diesem zu stattfindet. Da man ja aber das Umgekehrte braucht, nämlich einen Strom von dem schwächeren nach dem stärkeren Gefäße hin, und da in den Verbindungsröhren etc. eine gewisse Reibung stattfindet, welche zu ihrer Ueberwindung ebenfalls einen entsprechenden Druck verlangt, so muß man die Gefäße entsprechend höher machen, und diejenigen Oeffnungen in ihnen, aus welchen die starke Lauge ausströmt, so niedrig legen, daß nicht nur dem Niveauunterschiede zwischen Wasser und starker Lauge, sondern auch dem zur Ueberwindung der Reibung erforderlichen Druck Rechnung getragen wird. Der Niveauunterschied zwischen der Höhe der Gefäße und der seitlichen Ausströmungs-

öffnung ist also das bewegende Princip, und wenn man ihn zu gering macht, oder wenn sich z. B. durch theilweise Verstopfung der Verbindungsröhren die Reibung vermehrt, so wird das „schwache“ Gefäß eher überfließen, als das „starke“ zu laufen anfängt. Dieses letztere läuft also nicht einfach darum, weil die Flüssigkeit in ihm niedriger steht als in dem schwachen, sondern weil in diesem ein gewisser Ueberdruck vorhanden ist, welcher durch einen größeren, als den durch die Verschiedenheit der Dichte der Laugen bedingten Niveauunterschied hervorgebracht wird.

In manchen Fällen läßt man die starke Lauge nicht seitlich abströmen, sondern durch den Bodenhahn; so findet man es fast auf allen publicirten Zeichnungen, und auch auf dem Continent gewöhnlich in der Praxis. Diese Einrichtung hat ebenfalls gar nichts mit der von Hofmann aufgestellten Erklärung zu thun, wie wohl ohne Weiteres deutlich sein wird; auch hier ist das Princip der communicirenden Röhren das einzig in Anwendung kommende. Sie hat aber den Nachtheil, daß man den Ausflußhahn mit dem Einflußhahn genau in Uebereinstimmung stellen, und dies bei jeder Umstellung des einen oder des anderen wiederholen muß, wenn nicht entweder das letzte Gefäß sich theilweise entleeren oder das erste überlaufen soll. Wenn dagegen, wie es in der folgenden Beschreibung bei *ff* angegeben ist, besondere, vom Boden ausgehende und oben seitlich ausmündende Abflußröhren vorhanden sind, so hat man es nur mit der Regulirung des Einlaufes in das erste („schwache“) Gefäß zu thun und gewinnt zugleich um so viel an Fall, als der Niveauunterschied zwischen dem Bodenhahn und dem seitlichen Ausfluß beträgt.

In Fig. 204 bis 206 ist ein System von Auslaugekästen, so wie sie wirklich in der Praxis gebraucht werden, im Maßstabe von 1 : 50 dargestellt. Fig. 204 ist eine Ansicht von oben, wobei in den drei ersten Kästen die Siebe weggenommen sind; Fig. 205 ein Aufriß von vorn; Fig. 206 ein Querdurchschnitt. Es sind hier vier Kästen gezeichnet, eine Zahl, welche zwar als Minimum gelten muß, aber in der Praxis am meisten angetroffen wird; mehr als sechs Kästen findet man sehr selten zu einem System combinirt, außer bei der später zu erwähnenden Combination der Sodalaugerei mit der Mond'schen Schwefelregenerationsmethode. Gewöhnlich findet man, wie hier gezeichnet, nicht besondere Kästen, sondern zur Ersparung von Blech nur einen langen Kasten mit drei (bei sechs Kästen mit fünf) Scheidewänden. Die hier gezeichneten Kästen (2,13 × 2,13 × 1,52 m) fassen jeder etwa 20 bis höchstens 24 Brode, à 150 kg Sulfat, und da man von einer Beschickung derselben bis zur anderen 48 Stunden rechnen muß, so kann das betreffende System nur höchstens die Production von zwei Sodaöfen aufnehmen, wenn diese nach englischer Manier betrieben werden, also täglich 24 Brode à 150 kg Sulfat geben. In größeren Fabriken macht man die Kästen jetzt gewöhnlich viel größer; solche von 3,05 × 3,05 × 1,83 m fassen 48 bis 50 Brode, und fünf derselben können demnach eben fünf Sodaöfen bedienen. Besser ist es freilich unbedingt, wenn man etwas Auslaugeraum übrig hat, und mit dem Ausräumen nicht zu eilen braucht; sonst kann man leicht in den Fall kommen, unvollständig ausgelaugten Rückstand zu bekommen.

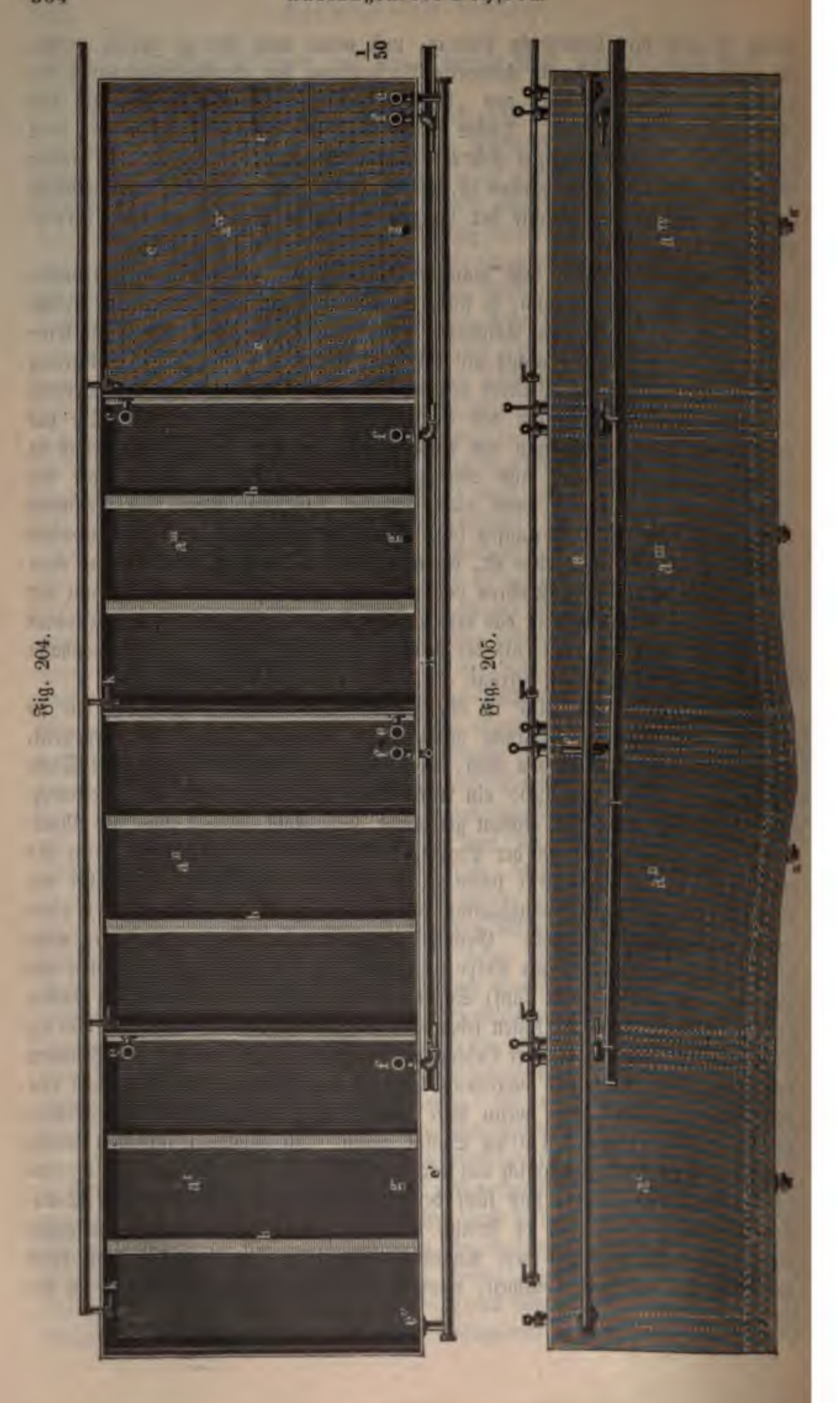


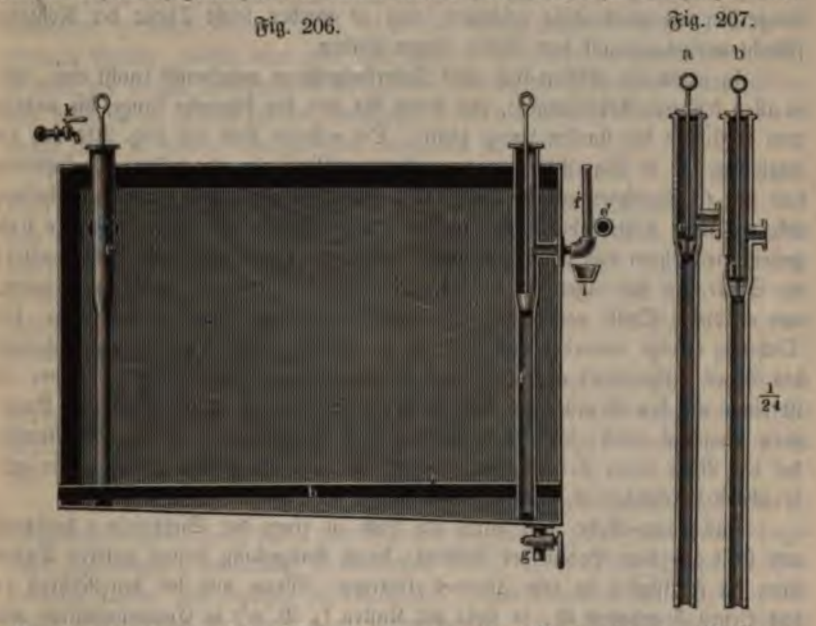
Fig. 204.

Fig. 205.

Sehr häufig werden die Auslaugekästen auf der Hüttensohle aufgestellt, theils ihres Gewichtes wegen, theils um das Heben der Rohsoda zu ersparen, weil dieses viel mehr Arbeit als das Heben der Laugen macht. Zuweilen findet man sogar die Kästen in den Boden versenkt, wobei sie sich freilich im Winter gut warm halten. Eine höhere Aufstellung hat aber den großen Vortheil, daß man etwaige Lecke der Kästen gut entdecken kann, und daß man den Rückstand aus ihnen leichter fortschaffen kann. Man wird sich immer nach den speciellen Verhältnissen der Fabrik richten müssen. Jedenfalls sollte man die Kästen auf Mauerpfeiler von solcher Höhe stellen, daß man sie von Zeit zu Zeit auf Lecke untersuchen kann.

Die Einrichtung der Kästen ist folgende. Sie sind aus 8 bis 10 mm starkem Eisenblech gemacht, mit einem Rande von Winkeleisen u. dgl. zur Ver-

Fig. 206. Fig. 207.



steifung; auch werden bei größeren Kästen, um das Ausbauchen der Wände zu verhindern, noch besondere Strebestangen angewendet, welche man mit ihren nach unten gebogenen Enden einfach in inwendig an den Seitenwänden angenietete Oesen fallen zu lassen braucht. Unten sind in jedem Kasten die T-Eisen *bb* angenietet, deren oberer flacher Schenkel etwa 15 mm breit ist und an der Vorderseite 150 mm von dem Kastenboden absteht; diese dienen als Auflage für die den falschen Boden bildenden gelochten Bleche *cc*; wenn der Kastenboden nach vorn zu geneigt ist, so werden die T-Eisen, welche ganz horizontal liegen müssen, hinten nur etwa 75 mm von ihm abstehen. An den beiden Seiten dienen entsprechende Winkeleisen ebenfalls als Auflage für die Siebplatten. Früher wendete man statt gelochter Bleche gußeiserne Platten an, hat diese aber wohl fast überall wieder abgeschafft, weil sie sehr schnell durch Brechen zu Grunde gehen, während

die Bleche sich vollkommen halten. Die Bleche werden der Größe des Kastens entsprechend geschnitten und dürfen nur so groß gemacht werden, daß sie sich leicht von einem Manne handhaben lassen, da man sie jedesmal beim Entleeren eines Kastens mit herausnehmen muß. Sie sind gewöhnlich 10 mm stark und enthalten Löcher von 6 mm Durchmesser, 75 bis 100 mm von Centrum zu Centrum entfernt.

Nicht zu billigen ist es, wenn man nicht den ganzen Boden der Gefäße mit einem Siebboden bedeckt, sondern, wie es manche englische Fabriken thun, ihn muldenförmig ausmauert und nur in der Mitte einen Canal, mit einer seitlichen Abzweigung zu der nächsten Uebersteigröhre darin läßt, der mit Siebplatten bedeckt ist. Man hat dann allerdings weniger Siebe nöthig und hat weniger Arbeit für die Bedeckung und Reinigung derselben; dafür kann aber das Aufsteigen der Lauge hier nie gleichmäßig geschehen, und es werden leicht Theile der Rohsoda schlecht ausgelaugt auf dem Boden liegen bleiben.

In jedem der Kästen sind zwei Uebersteigröhren angebracht (nicht eine, wie in allen früheren Abbildungen), von denen die eine für schwache Lauge, die andere zum Abfließen der starken Lauge dient. Die ersteren sind auf Fig. 204 mit *ee* bezeichnet und in Fig. 207 a in vergrößertem Maßstabe abgebildet; die letzteren sind mit *ff* bezeichnet und in Fig. 207 b besonders abgebildet. Sie unterscheiden sich, wie man sieht, dadurch, daß in den letzteren das Ventil tiefer steht. Es sind gußeiserne Röhren von etwa 100 mm Durchmesser im Lichten, oben etwas weiter; die Stelle, wo das engere in das weitere Rohr übergeht, ist conisch ausgebohrt, und an dieser Stelle verschließt ein ebenfalls conisches Ventil *k* das Rohr; die Dichtung erfolgt entweder einfach dadurch, daß das Ventil genau der Bohrung des Sitzes entsprechend abgedreht und in den letzteren eingeschliffen ist, oder es ist rings um den Ventilconus eine Nuth eingedreht, in welche getheertes Hanfgarn eingelegt wird; die erstere Dichtung ist vorzuziehen. Ueber dem Ventile hat das Rohr einen Seitenstutzen, welcher an eine Wand des Kastens, die entsprechend durchbohrt ist, aufgeschraubt ist.

Das ganze Rohr geht durch ein Loch in einer der Siebtafeln *c* hindurch und steht auf dem Boden des Kastens; durch Auszackung seines unteren Endes kann die Flüssigkeit in sein Inneres eintreten. Wenn nun bei den Röhren *ee* das Ventil *k* gehoben ist, so steht der Kasten (z. B. a') in Communication mit a'', die Flüssigkeit muß aber immer vom Boden von a', unter seinem falschen Boden weg, in dem Rohre *e* aufsteigen und ergießt sich dann erst oben in a''. Ebenso ist a' mit a'' und a''' mit a^{IV} verbunden; da aber jeder Kasten seinerzeit der erste, mittlere und letzte sein muß, so muß auch z. B. a^{IV} als erster Kasten, a' als zweiter und a'' als dritter dienen können, was dadurch bewirkt wird, daß der Seitenstutzen seines Uebersteigrohres *e* sich in das der Länge sämmtlicher Kästen nach hinlaufende horizontale Rohr e' fortsetzt und bei e'' wieder in a' mündet. Auf diese Weise kann der Inhalt jedes Kastens sich in den anderen ergießen. Bei der angegebenen Tiefe der Kästen (1,52 m) muß das Centrum des Steinstutzens von *ee* etwa 1,22 m über dem Boden der Kästen zu stehen kommen.

Die Function der Röhren *ff* ist folgende. Gesetzt es sei z. B. a' der erste und a''' der letzte Kasten in der Serie, also frisches Wasser laufe in a' ein, so

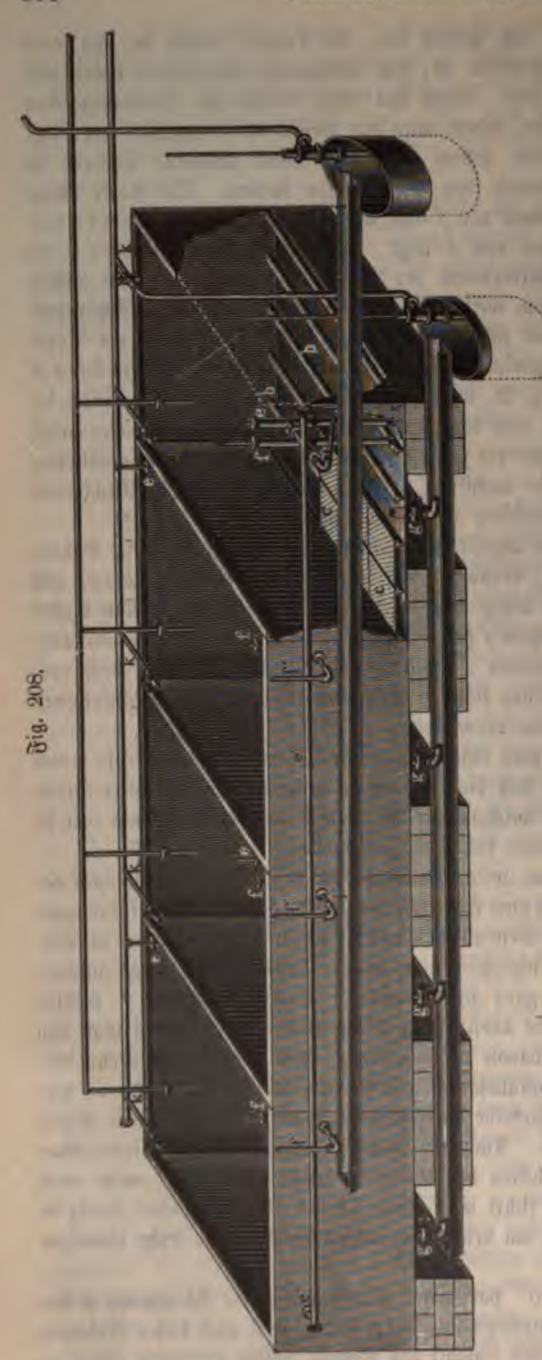
wird, wenn der Kasten a''' sich gefüllt hat, die Lauge, welche in ihm noch durch ganz frische Rohsoda gelaufen ist, sich vollständig angereichert haben und stark genug zum Abfließen sein. Man hat schon vorher die Communication zwischen a''' und a^{IV} geschlossen, indem man das Ventil in e eingesteckt hat; jetzt tritt das Rohr f in Function, indem man sein Ventil aushebt, während in allen anderen Kästen die Ventile von f geschlossen bleiben. Die starke Lauge fließt nun durch den Seitenstutzen von f aus, dessen Centrum etwa 50 bis 75 mm tiefer als derjenige der Stutzen von e liegt. Sämmtliche Ausflußröhren f für starke Lauge sind an der Vorderwand der Kästen angebracht; in ihre äußere Mündung ist ein Stück 50 mm weites Gasrohr eingepaßt, vorn mit Schraubengewinde versehen, um welches sich ein Knie und daran sitzendes kurzes Rohrstück f' durch das Schraubengewinde leicht herumdrehen läßt. Wenn das Stück f' nach oben gerichtet ist, wie z. B. in a'', so kann nichts ausfließen, selbst bei offenem Ventile; sobald man aber das Rohr f' horizontal oder noch tiefer neigt, so wird der Inhalt des Kastens bis zu dem Niveau des Seitenstutzens ausfließen, und wenn in a' frisches Wasser nachfließt, so wird eine entsprechende Menge von Lauge durch f' aus a''' continuirlich ausfließen müssen.

Manche Fabriken haben anstatt der drehbaren Kniee bei f' große Hähne; diese sind aber ganz unnöthig, verstopfen sich leicht durch Krystallisationen, und sind viel unbequemer, als die billige hier beschriebene Einrichtung. Man könnte sogar die Ventile k in den Röhren f ganz entbehren, da ja diese letzteren nur ausfließen, wenn man das Seitenrohr f' umlegt; die Ventile sind aber doch vorzuziehen, weil man dadurch einen sicheren Verschluß erhält und Krystallisationen in den nicht gebrauchten Röhren vermeidet.

In der Zeichnung sieht man eine oben offene Rinne i, welche gerade unter den Seitenröhren ff liegt, so daß diese sich in sie entleeren müssen; diese Rinne führt zu einem Brunnen, in welchem sich die starke Lauge sammelt, um von da aus aufgepumpt oder sonst weiter behandelt zu werden.

Statt dieser offenen Rinne, welcher man natürlich genügenden Fall nach der Brunnenseite geben muß, haben viele Fabriken ein zweites gußeisernes Verbindungsrohr, mit welchem sämmtliche Seitenstutzen von ff durch äußere Stutzen in Verbindung stehen, und welches schließlich auch in den Brunnen für Lauge mündet. Diese Einrichtung ist jedoch ganz zu verwerfen. Die Seitenröhren f' müssen dabei wegfallen; man kann die ausfließende Lauge nicht sehen (obwohl man von oben her durch f eine Probe davon nehmen kann); das verschlossene Rohr verstopft sich sehr leicht durch Krystallisation und hat gar keinen Zweck, da es hier nicht mehr darauf ankommt, dasselbe horizontal zu halten, und eine offene Rinne ist daher durchaus vorzuziehen. Auch das Rohr e' krystallisirt im Winter schon leicht zu, und wird daher am besten mit Stroh u. dergl. umwunden; wenn man Dampf in der Nähe hat, so führt man einen 13 bis 30 mm starken Zweig in einen der Endstutzen von e' ein, um bei Verstopfungen der Krystalle leicht schmelzen zu können.

Jeder der Kästen a^{I} bis a^{IV} hat ferner am Boden einen Ablaßhahn g von etwa 75 mm Bohrung; es empfiehlt sich sehr, dem Boden nach dieser Richtung hin etwas Fall zu geben, um den Inhalt des Kastens völlig auslaufen lassen zu


Fig. 208.

können, und bei Anwendung des Mond'schen Schwefelregenerations-Verfahrens ist dieses sogar unbedingt nöthig, weil dabei abwechselnd Schwefellaugen und Sodalaugen in demselben Kasten erzeugt werden.

Ueber den Kästen hin läuft eine Wasserleitung, welche in jeden derselben einen Zweig *K* abschickt; man kann auch leicht einen Zweig für je zwei Kästen benutzen, indem man ihn über der Scheidewand anbringt und durch ein umzulegendes angeschraubtes Rohr oder eine kleine Rinne das Wasser nach Belieben in einen oder den anderen Kasten leitet. Außer dieser Kaltwasserleitung muß entweder noch eine Heißwasser- oder eine Dampfleitung angebracht sein, je nach der Art des Erwärmens, welche man vorzieht; und eine dritte Leitung ist erforderlich für die schwächste Lauge, welche bei Beendigung der Laugerei auf dem erschöpften Rückstande steht; doch kann dazu ein einziges Rohr dienen, von welchem durch eine Rinne oder ein Kautschukrohr die Flüssigkeit auf jeden beliebigen Kasten geleitet wird.

Statt des abgebildeten vollständig ausgerüsteten Auslaugungsapparates, wie er sich heutzutage wohl in den meisten Fabriken vor-

findet, hatten selbst größere Fabriken früher unvollkommenere Apparate, namentlich, was den falschen Boden betraf; z. B. hatten einige den Boden mit Ziegeln belegt, bis auf eine Längs- und Querrinne, welche mit Eisenplatten bedeckt waren (S. 506) u. dergl. Andere wieder hatten gar keinen falschen Boden, und nur um den Boden des in einer Ecke stehenden Ueberflußrohres ein Sieb, damit es sich nicht verstopfe. Daß dabei lange keine so regelmäßige Wirkung erzielt werden kann, wie mit einem vollständigen Doppelboden, liegt zu Tage.

An manchen Orten findet man die Auslaugekästen mit schlechten Wärmeleitern umgeben, was allerdings von Vortheil zu sein scheint.

Die Fig. 208 zeigt einen größeren, ganz vollständigen Auslaugungsapparat in isometrischer Projection mit theilweise weggenommenen Seitenwänden. Bei den hier gezeichneten Dimensionen kann jeder Kasten 50 Brode à 150 kg Sulfat aufnehmen. Die Buchstaben bezeichnen dieselben Theile wie in Fig. 204 bis 207.

Die Arbeit der Auslaugung wird auf folgende Weise ausgeführt. Zuerst wird der Doppelboden mit Schlacken aus der Feuerung der Sodaöfen in handgroßen Stücken bedeckt, welche von der Asche und den kleineren Körnern

Fig. 209.

A	B	C	D

durch ein großes Sieb befreit worden sind, und davon eine etwa 75 mm hohe Schicht gemacht; oben darauf streut man noch etwas feinere Schlackenstückchen, um die Oberfläche möglichst zu ebenen. Darauf wird nun die Rohsoda in großen und kleinen Brocken aus kleinen Eisenwagen (Hunden) gestürzt, bis der Kasten beinahe voll ist, und die Füllung mit großen Haken soweit geebnet, daß keine großen Stücke hervorstehen. Die Arbeiter tragen dabei auf den Handtellern starke Lederstücke, um sich vor den oft scharfkantigen Bruchstücken zu schützen. Man darf die Kästen nie zu weit füllen, damit die Rohsoda von der zuerst auf sie fließenden starken Lauge völlig bedeckt wird; einzelne herausragende Stücke muß man mit Haken sorgfältig hinunterziehen, damit nicht das feuchte Schwefelcalcium sich oxydire.

Gesetzt, in der Kastenreihe *ABCD*, Fig. 209, sei *D* der eben gefüllte Kasten. Es wird jetzt wahrscheinlich der Kasten *A* schon so weit abgearbeitet sein, daß die von ihm abfließende Flüssigkeit nur etwa $^1/_3$° B. (0,3° D.) zeigt. Man läßt dann diese ganz schwache Lauge durch den Bodenhahn nach einem dafür bestimmten Reservoir ablaufen, und pumpt sie sofort auf den Kasten *B* auf. In manchen Fabriken hält man dies nicht der Mühe werth, da diese schwache Flüssigkeit mehr Schwefelnatrium ꝛc. enthält, als Natriumcarbonat, und läßt sie fortlaufen; dann beginnt man in *B* sofort mit reinem Wasser; wir werden unten

sehen, daß dies keineswegs richtig ist, da man den Schwefelgehalt später entfernen kann. Auch setzt man sich dann der Gefahr aus, daß die Arbeiter einmal die Ablauge stärker als nöthig weglaufen lassen und großen Verlust herbeiführen, wovon nicht die Rede sein kann, wenn eben gar keine Ablauge fortläuft.

Davis (Chem. News 32, 187) giebt folgende Analyse einer solchen schwachen Ablauge von 1,005 specif. Gew.:

Natriumhydrat	2,640 g im Liter,
Natriumcarbonat	1,060 " " "
Natriumsulfid	2,960 " " "
Natriumhyposulfit	0,554 " " "
Natriumsulfat	0,284 " " "
Natriumchlorid	6,780 " " "
Natriumsilicat	0,100 " " "
Natriumaluminat	0,108 " " "
	14,216 g im Liter.

Jedenfalls läßt man schon mit der schwachen Lauge etwas warmes Wasser auf *B* laufen, so daß die Temperatur auf der Oberfläche im Sommer 32°, im Winter 37° wird; manche gehen bis 40° oder selbst 43°; aber dies ist zu hoch. Wenn man mit Dampf arbeitet, so erwärmt man den Kasten *B* gar nicht; auch geschieht dies dann nicht, wenn die Soda so frei wie nur irgend möglich von Aetznatron und Schwefelnatrium sein muß, also z. B. für Bleichereien.

Da nun der Kasten *B* schon von vornherein mit einer schwachen Lauge gefüllt ist, so wird diese durch das oben einfließende Wasser in das Ueberlaufrohr gedrängt, und zwar von oben nach unten, so daß gerade der stärkste, concentrirteste Theil der Lauge in dem Ueberlaufrohre aufsteigt und sich über den Kasten *C* ergießt. In diesem drängt er nun die schon schwerere Lauge ebenfalls durch das Umlaufrohr hinüber nach *D*, welches noch trockene Rohsoda enthält, sich aber allmälig mit Lauge füllen wird, welche bei ihrem Durchströmen durch die frische Rohsoda sich noch mehr verstärkt. Zugleich erwärmt sich die Flüssigkeit hier noch mehr, theils durch die noch heiß (freilich ja nicht glühend!) hineingekommene Rohsoda, theils durch die chemische Reaction bei der Hydratisirung des Natriumcarbonats; so weit noch Aetzkalk vorhanden ist, durch dessen Hydratisirung und seine kausticirende Wirkung auf die Soda. Die Temperatur der Lauge (gemessen an ihrem Ablauf) darf hier auf 58 bis 60° steigen; darüber hinaus zu gehen, ist gefährlich. Wenn nun der Kasten *D* sich bis zum Niveau des Abflußrohres (*f* in Fig. 206) gefüllt hat, so probirt man zunächst, ob die Lauge stark genug ist; gewöhnlich läßt man sie bei 27° B. (23° D.) ablaufen. Sollte sie noch nicht so stark sein, so öffnet man das Abflußventil noch nicht und wartet ein wenig, um der Lauge Zeit zu lassen, sich hinreichend zu verstärken; freilich wird man während dieser Zeit das Wasser absperren müssen, damit es nicht überläuft. Gewöhnlich dauert dies nicht lange; bei fünf oder sechs Gefäßen, wo also vier oder fünf stets in wirklicher Arbeit sind, ist ein Stillstand zu diesem Zwecke überhaupt nicht nöthig.

Wenn die Lauge aber auf 27° B. (= 23° D.) gekommen ist, so bringe man sie durch fortwährendes Nachlaufen von Wasser im Kasten *B* zum Ueberfließen in *D*. Dabei wird sie zunächst stärker und kommt in der Regel auf 30 bis 31° B. = 26,3 bis 27,4° D. (warm gemessen); stärker als 32° B. (= 28,5° D.) sollte man sie nie werden lassen, denn dies kann nur durch allzulanges Stehen der Soda erreicht werden, und Laugen von mehr als 33° B. (= 29,7° D.) sind stets reich an Schwefelnatrium und durch Schwefeleisennatrium dunkelgelb bis grün gefärbt. Je heller gelb ein Lauge ist, um so besser; ganz farblos werden sie freilich nicht leicht erhalten. Die Controle besteht also in Beobachtung der Farbe, der Grädigkeit, der Temperatur (s. oben) und selbstverständlich wenigstens einmal täglich in einer Analyse im Laboratorium.

Allmälig wird nun freilich die Lauge wieder schwächer, und wenn sie bei etwa 25° B. = 21° D. (manche gehen nur bis 27° B. = 23° D.) angekommen ist, so hört man auf, sie abfließen zu lassen. Inzwischen ist nun der feuchte Inhalt von *A* ausgeschaufelt, und dieser Kasten gründlich gereinigt, die Siebplatten entfernt und der Raum darunter mit einem Wasserstrahl ausgewaschen worden. Diese gründliche Reinlichkeit trägt viel zur Erhaltung von guten Laugen bei. Man hat darauf die Siebplatten wieder eingelegt, und den Kasten mit roher Soda gefüllt; er ist also schon bereit, wenn man im Kasten *D* mit der Grädigkeit soweit hinunter gekommen ist, daß man nicht mehr siedewürdige Lauge ablaufen lassen kann. Man schließt jetzt das Ablaufventil von *D*, und öffnet das Uebersteigventil (*c* in Fig. 204), so daß die Lauge jetzt nach *A* übertritt und dort genau so wirkt, wie sie es vorher in *D* gethan hatte. Mittlerweile wird auch die aus *B* nach *C* übersteigende Lauge zu schwach geworden, d. h. auf $^1/_2$° B. (0,3° D.) gesunken sein; man schließt daher den Uebersteiger, macht *C* zum Frischwasser-Kasten und behandelt *B* genau so, wie man vorhin *A* behandelt hatte.

Auf diese Weise wird also ein fortwährender Turnus hergestellt. Je regelmäßiger und continuirlicher die Flüssigkeiten laufen können, desto reiner und reicher werden sie auch; Stillstände sind also möglichst zu vermeiden. In den englischen Fabriken, wo man Sonntags stillsteht, sind die Montagslaugen fast regelmäßig schlechter.

Man hat also wesentlich nur auf folgende Punkte sein Augenmerk zu richten: 1. auf die richtige Temperatur des einlaufenden Wassers und der auslaufenden starken Lauge, 2. auf die richtige Stärke der letzteren; auf die mittleren Kästen kommt es gar nicht an, da diese sich von selbst nach dem Endkasten richten, und es ist daher eine Beschreibung der Arbeit mit mehr als vier Kästen ganz unnöthig; 3. auf die richtige Abwässerung und Erschöpfung der Rohsoda. Ueber die ersten Punkte ist schon früher gesprochen worden; aber der Sodarückstand muß noch besonders besprochen werden. Ein gut ausgelaugter Sodarückstand ist schon äußerlich so gut zu erkennen, daß die Analyse nur sehr selten ein abweichendes Resultat giebt. Er stellt eine gleichmäßige, weder schlammige noch zu grobkörnige Masse von blaugrauer bis schwarzgrauer Farbe dar; es kommen nur ganz wenige Stückchen von mehr als Erbsengröße in ihm vor, die meisten Körner sind darunter. Auch die größeren Körner lassen sich leicht zerdrücken. Wenn aber in einem Sodarückstande gröbere, besonders harte Stücke vorkommen, von Haselnußgröße und

darüber, dann ist er schlecht ausgelaugt, und man erleidet einen bedeutenden Verlust an Soda. Die chemische Prüfung wird weiter unten in diesem Capitel beschrieben werden; vollständige Analysen folgen im 16. Capitel.

Ueber die Grenze, bis zu der man die Auslaugung treiben soll, herrscht Meinungsverschiedenheit. Während die Einen nur bis zu $^1/_2{}^0$, ja vielleicht nur bis zu 1° B. gehen und es sogar verschmähen, die nach dem Abstellen im Kasten verbleibenden und vor dem Ausräumen weglaufenden Laugen wieder aufzupumpen (wie dies oben vorgeschrieben ist), weil man dadurch schon zu viel Schwefel in die Lauge bringe, so verfahren Andere, und nach meiner Ansicht mit Recht, so, daß sie die Masse möglichst gut erschöpfen, bis die Laugen 0° zeigen, und den Schwefel dann durch gutes Oxydiren und Carbonisiren (s. u.) wegschaffen. Da, wo man letztere Operationen überhaupt vornimmt, was doch heute in jeder gut geleiteten continentalen und der Mehrzahl der englischen Fabriken geschieht, wird das letztere Verfahren an den Kosten des Oxydirens und Carbonisirens nichts Merkliches ändern, dagegen ein besseres Ausbringen an Soda veranlassen.

Ein bis zur äußersten Grenze ausgewaschener Sodarückstand ist nicht mehr porös genug für das Mond'sche oder andere Schwefelregenerationsverfahren, sondern zu schlammig und dicht, kann aber doch wenigstens nach Mond behandelt werden, wenn man ihn einige Wochen oder Monate an der Luft liegen läßt (also das erste Stadium nach Schaffner vornimmt). Für das Chance-Verfahren (16. Capitel) könnte er natürlich nicht in dieser Weise vorbereitet werden.

Die Behandlung der Rohsoda aus rotirenden Oefen beim Auslaugen ist etwas verschieden von derjenigen der gewöhnlichen Rohsoda, weil hier warmes Wasser nicht ausreicht, um sie zu erschöpfen, trotz der absichtlich herbeigeführten Anwesenheit von Aetzkalk, wie sie oben beschrieben worden ist. Man muß hier stets Dampf mit zu Hülfe nehmen, und thut dies in folgender Weise. In jedem Kasten befinden sich an zwei diagonal gegenüberstehenden Stellen Dampfrohre, welche von oben her kommen und nur etwa 45 bis 60 cm hineinragen, so daß sie nur wenig unter die Oberfläche der starken Lauge tauchen. Das frische Wasser wird hier im Sommer ganz kalt, im Winter nur mäßig (auf etwa 20°) erwärmt angewendet. Dagegen erhält man den letzten Kasten, in welchem die frische Rohsoda mit starker Lauge zusammenkommt, durch Einströmen von Dampf auf einer Temperatur von 60 bis selbst 65°; dadurch schließen sich die harten Brode bei Einwirkung der warmen Lauge so weit auf, daß sie der weiteren Auslaugung gut zugänglich werden. Die Temperatur in dem dem letzten („starken") Kasten vorangehenden Kasten wird durch gelegentliche Injection von Dampf, namentlich gerade vor dem Ueberströmen seines Inhaltes in den „starken" Kasten, auf etwa 37 bis 40° gehalten.

Andere vorgeschlagene Auslaugungsapparate können hier mit großer Kürze behandelt werden, weil keiner derselben mit dem einfachen und billigen Apparate von Buff-Dunlop concurriren kann, welcher alles leistet, was auch complicirtere Apparate leisten können.

Der Apparat von Havrez (Bull. Soc. d'Encour. 1867, p. 485; Polyt. Journ. 186, 376; Wagner's Jahresb. f. 1868, S. 205), welcher für Auslaugung von Rohsoda, Holzasche, Farbhölzern &c. bestimmt ist, besteht aus cylinderförmigen

Trögen von $^1/_2$ bis 1 m Höhe auf 1 bis 3 m Durchmesser; in der Mitte haben sie als Achse eine Röhre, von welcher aus der Trog durch radiale Scheidewände in zwölf Sectoren getheilt ist, von denen je zwei zusammen arbeiten. Ein eigenthümlicher Hahn in der Centralröhre gestattet ein systematisches Wechseln der Circulation des Wassers, resp. der Laugen. Im Princip ist hier gar keine Verschiedenheit von dem Buff-Dunlop'schen Apparate, und für Arbeit in so großem Maßstabe, wie dem einer Sodafabrik, wird Jedermann den letzteren vorziehen.

Ein Auslaugeapparat von F. v. Schwind (Polyt. Journ. **148**, 127) will ein continuirliches Nachgeben von auszulaugendem Material ermöglichen. Er ist für Rohsoda an sich aus vielen Gründen nicht brauchbar, und leidet namentlich an dem großen Fehler, daß das frische Wasser unten eintreten und oben als gesättigte Lauge abfließen soll.

Ein anderer Apparat von H. Fischer (Polyt. Journ. **218**, 485) ist wesentlich für Wollschweiß bestimmt. Er besteht aus vier in einem großen Ringe nach Art einer russischen Schaukel aufgehängten Bottichen, welche durch Maschinenkraft gedreht werden; für Soda ist auch dieser sicher nicht geeignet.

Analysen von Soda-Rohlaugen und Salzrückständen aus denselben.

	Aus Stolberg. Procent Mohr	Aus Duisburg. Salzrückstand Mohr	Aus einer englischen Fabrik. Salzrückstand Brown		Englische Fabrik Gramm pro Liter der Lauge Davis	
Natriumcarbonat . . .	23,60 [1]	71,250	68,91	65,51	209,500	204,326
„ hydrat	—	24,500	14,43	16,07	44,800	52,740
„ chlorid	0,50	1,850	3,97	3,86	19,597	23,412
„ sulfid	0,13	0,235	1,31	1,54	4,485	3,822
„ sulfit	—	0,102	2,23	2,13	1,323	0,979
„ hyposulfit . .	0,30	0,369	Spur	Spur	1,580	1,774
„ sulfat	0,23	— [2]	7,02	7,81	12,707	14,258
„ cyanür	—	0,087	—	—	—	—
„ ferrocyanür . .	—	—	—	—	0,133	0,416
„ sulfocyanür .	—	—	—	—	0,211	0,196
„ aluminat . .	—	—	1,03	0,80	0,371	4,218
(Thonerde)	—	1,510	—	—	—	—
Natriumsilicat	—	—	1,02	1,23	5,961	3,774
(Kieselsäure)	—	0,168	—	—	—	—
Natriumphosphat . .	—	—	—	—	Spuren	Spuren
„ fluorid . . .	—	—	—	—	Spuren	Spuren
Schwefeleisen (gelöst) .	—	Spuren	—	—	0,074	0,042
In Säuren Unlösliches	—	—	0,81	0,97	—	—
	24,76	100,071	100,73	99,92	303,742	309,957

[1]) Einschließlich NaOH. — [2]) Hier muß ein Irrthum sein. Von Sulfat absolut freie Rohlaugen sind nicht bekannt. Die Analyse ist aus dem Polyt. Journ. **154**, 205. Totaler Salzgehalt 24,98 Proc. Volumgewicht der Lauge 1,25.

Jurisch (Chem. Ind. 1880, p. 441) giebt folgende Analysen von Rohsodalaugen; ich gebe dieselben abgekürzt und mit den oben S. 487 erwähnten Verwahrungen wieder. Die Zahlen bedeuten Gramm im Liter.

	Revolver-Rohlaugen, altes Verfahren, von Muspratt's Fabrik, December 1879 bis März 1880.		
	Mittel	Maximum	Minimum
Gesammt-Na_2O	188,0	198,4	168,9
Na_2O als Na_2CO_3	147,9	161,2	131,7
Na_2O als $NaOH$	40,0	47,7	37,2
Na_2CO_3	252,9	275,6	225,2
$NaOH$	51,7	61,6	48,0
$NaCl$	10,7	15,5	6,3
Na_2SO_4	2,8	3,8	1,9
Na_2SO_3	0,3	0,5	0,1
$Na_2S_2O_3$	1,3	2,1	1,0
Na_2S	4,1	5,0	2,9
Gesammt-S als Na_2SO_4 berechnet	13,0	14,7	10,7
ditto gefunden	13,1	15,5	10,5
Na_4FeCy_6	0,8	1,0	0,5
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3	4,7	5,6	3,8

Aus derselben Quelle stammen folgende (ähnlich abgekürzte) Angaben über die Zusammensetzung der Laugen von Rohsoda verschiedener Herkunft, ausgedrückt in Procenten des Gesammt-Natrons (Na_2O). Die Zahlen bedeuten die Mittel aus 16 bis 20 Tages-Analysen.

	Muspratt, Mactear-Revolver. Januar 1880	Muspratt, Handlauge. März 1880	Runcorn, Péchiney-Revolver. Septbr. 1879	Runcorn, Péchiney-Weldon-Revolver. April-Mai 1880
Mischung:				
Sulfat	100	100	87,9	100
Kalkstein	76	102,1	64,4	74,4
Kohle	38	52,1	34,8	41,9
Mactear's Kalk	8,3	—	—	—
Péchiney-Sulfat	—	—	12,2	11,6
Weldon-Kalksteinpulver	—	—	7,3	7,0
Äschenklein	10	—	—	—
Na_2O als $NaOH$	21,3	33,6	13,32	19,06
$NaCl$	5,9	7,3	?	?
Na_2SO_4	1,7	6,0	4,14	3,63

	Muspratt, Mactear-Revolver. Januar 1880	Muspratt, Handlauge. März 1880	Runcorn, Péchiney-Revolver. Septbr. 1879	Runcorn, Péchiney-Weldon-Revolver. April-Mai 1880
Na_2SO_3	0,16	0,38	—	—
$Na_2S_2O_3$	0,67	1,08	1,49	1,03
Na_2S	2,05	1,36	1,43	2,17
Gesammt-Na_2SO_4 berechnet	6,84	10,89	9,46	9,43
Gesammt-Na_2SO_4 gefunden	6,78	10,87	9,23	9,44
Na_4FeCy_6	0,36	0,15	0,22	0,22
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 .	2,37	2,73	?	?

Klären der Rohlauge.

Die Rohlauge, wie sie aus dem „starken" Auslaugekasten abströmt, ist jedenfalls noch zu trübe, um direct zum Versieden kommen zu können. Man läßt sie daher in besonderen **Klärkästen** vollständig absitzen, wobei sich zunächst aller mechanisch mit fortgeschwemmte Sodarückstand absetzt; daneben auch etwas Schwefeleisen, von der Zersetzung des Schwefeleisennatriums, und ein unlösliches Natrium-Aluminiumsilicat.

Davis (a. a. O.) giebt folgende Analysen eines (sorgfältig gewaschenen und im Wasserstoffstrome getrockneten) Absatzes aus einem Klärkasten (a), zugleich mit der Analyse einer Kruste, wie sie sich in diesen Kästen und noch mehr in den Verdampfpfannen abscheidet (b).

	a	b
Kieselsäure	23,60	39,572
Thonerde	18,44	33,584
Natriumoxyd	13,12	20,776
Wasser	—	5,844
Schwefeleisen	5,84	—
Schwefelcalcium	38,00	—
	99,00	99,776

(Man vergleiche weiter unten auch Analysen der Absätze aus carbonisirten Laugen.)

Man muß dafür sorgen, daß sich die Lauge in den Klärkästen nicht irgend erheblich abkühle, weil sonst ein großer Theil der Soda in Form von unreinen Krystallen ausfallen würde. Dies läßt sich z. B. dadurch erreichen, daß man die Klärkästen über dem Raume anbringt, wo die aus dem Sodaofen gezogenen Brode sich abkühlen, oder auch über den Verdampfpfannen. Oder man kann auch die Klärkästen bedecken, selbst zuwölben, und die von der Verdampfpfanne des Sodaofens abziehende Flamme über die Oberfläche der Rohlauge streichen

lassen; dabei gewinnt man zugleich die feinen beim Kochen in den Pfannen empor-geschleuderten und mit dem Zuge fortgeführten Tröpfchen von Lauge wieder.

Jedenfalls müssen die Klärkästen hinreichend groß sein, damit eine vollständige Klärung in ihnen stattfinde; je besser die Lauge geklärt ist, desto stärkere und auch weißere Soda giebt sie, indem sich das Schwefeleisennatrium allmälig zersetzt. Man hat entweder mehrere abwechselnd zum Füllen und Entleeren benutzte Kästen, oder man macht sie sehr lang und läßt die Rohlauge an einem Ende einfließen, am anderen Ende langsam abfließen. Auch werden sie stets so hoch aufgestellt, daß man die Verdampfpfannen unmittelbar aus ihnen speisen kann, und wird deshalb die Lauge in den allermeisten Fällen in sie gepumpt werden müssen. Die Rohlauge fließt deshalb aus den Laugereikästen zunächst in einen, häufig gußeisernen, Brunnen, welcher nicht groß zu sein braucht, da die Pumpe in ihm fortwährend wirkt; diese, welche natürlich völlig aus Eisen, ohne alle Messingtheile, bestehen muß, ist gerade über dem Brunnen aufgestellt, so daß das durch Undichtheit des Kolbens &c. Ueberfließende in ihn zurückfließt. Der Pumpenstiefel und das Steigrohr müssen jedesmal nach dem Gebrauche entleert werden, damit sie nicht vollkrystallisiren. Eine solche Pumpe ist in Fig. 189, S. 440 gezeigt.

Fig. 210.



Sehr zweckmäßig werden die Klärkästen in der Art ausgeführt, daß mehrere derselben in der in Fig. 210 versinnlichten Art mit einander verbunden sind. Die trübe Lauge fließt in den Kasten A an einer Schmalseite bei a oben ein, tritt bei b an der anderen Schmalseite durch einen Ueberlauf oben in den Kasten B, aus diesem ebenso nach C ein und an dessen entgegengesetzter Seite bei c in einen vierten Kasten, oder, wenn sie schon genügend geklärt ist, in die Verdampfpfanne, sei es (bei genügendem Falle) direct oder vermittelst eines Brunnens und einer Pumpe. In Folge der großen Verlangsamung des Stromes in dem langen Kasten A werden sich die suspendirten Theilchen schon in diesem größtentheils absetzen, ehe die Lauge nach b gelangt und dort überfließt, und dieser Vorgang

wird sich in *B* und *C* fortsetzen und beendigen. Die Lauge muß immer oben ein- und ausfließen; jedes Aufrühren derselben und jede Erschütterung der Kästen muß vermieden werden. Der erste Kasten *A* muß ziemlich oft, die folgenden müssen nur in längeren Zwischenräumen von Schlamm gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wird der erste Kasten zuweilen gleich doppelt angelegt. Die Kästen müssen durch Umgebung mit Holz oder Mauerwerk, am besten mit einem Luftraume zwischen diesem und dem Eisen, oder auf irgend einem anderen Wege möglichst vor Wärmeausstrahlung geschützt werden, damit die Lauge heiß bleibt und nicht etwa gar schon hier zum Krystallisiren kommt. Auch werden dadurch der Abklärung schädliche Strömungen verhütet.

Nach dem Carbonisiren (s. u.) muß ebenfalls eine Klärung stattfinden, wozu man sich ganz derselben Apparate wie für die erste Klärung bedient. Beide Operationen auf einmal zu vollziehen, d. h. die erste Klärung fortzulassen, geht nicht an, da man sonst dem Carbonisiren unnöthigerweise die Arbeit einer Zersetzung des suspendirten Schwefelcalciums aufbürden würde.

Selbstverständlich kann man statt der oben beschriebenen auch andere Klär- oder Decantirverfahren und Apparate anwenden, wie solche z. B. bei der Ammoniaksoda beschrieben werden; auch könnte man statt dessen die Laugen in beliebiger Weise filtriren. Es ist jedoch in diesem Falle üblich, die beschriebenen einfachen Apparate zu verwenden, die für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichen.

Reinigung der Rohlauge.

Einer der unangenehmsten Bestandtheile der Sodarohlauge ist das Eisen, welches darin in verschiedenen Formen auftritt, und der Soda eine gelbe oder röthliche Farbe mittheilt. Wenn man das Eisen völlig aus den Rohlaugen entfernt, so kann man aus denselben direct Krystallsoda und ganz weiße calcinirte Soda machen, wozu man sonst den kostspieligen Weg des Eindampfens und Wiederauflösens der „ordinären“ (Secunda) calcinirten Soda wählen muß. Durch außerordentlich gute Schmelzen, langes Absetzen und gründliches Carbonisiren hatten allerdings schon früher einzelne Fabriken es erreicht, aus den Rohlaugen direct Krystallsoda zu machen; doch sollen die Krystalle dabei immer weich und schwer verkäuflich gewesen sein. Eine bedeutend größere Zahl von Fabriken begnügte sich damit, wenigstens eine weiße calcinirte Soda herzustellen, was durch gründliches Carbonisiren, mit oder ohne Oxydiren (s. u.), meist gelingt. Seit Einführung der rotirenden Sodaöfen ist dies aber schwerer geworden; wie es scheint, wesentlich in Folge der stärkeren Bildung von Cyanverbindungen, durch die mehr Eisen namentlich in Form von Ferrocyannatrium in Lösung kommt, dem durch Carbonisiren und Oxydiren nicht beizukommen ist; daher mußten andere Wege eingeschlagen werden. Gleichzeitig wurde man auch auf die früher ganz vernachlässigten Verunreinigungen mit Thonerde und Kieselsäure aufmerksam.

Die wichtigste Verunreinigung der Rohlaugen, das Eisen, findet sich darin als Schwefeleisennatrium und als Ferrocyannatrium vor, nach Hurter auch als kohlensaures Eisenoxydul in Laugen, die zuerst durch Oxydation oder Zinkoxyd ꝛc. von Schwefelnatrium befreit und dann mit Kohlensäure behandelt worden

sind (Polyt. Journ. **239**, 56). Schon wenige Tausendstel Procent Eisen können die Soda färben, und zwar um so mehr, je reiner, besonders kieselsäurefreier, die Soda ist.

Das meiste Eisen ist vorhanden als Schwefeleisennatrium, eine Verbindung, welche schon öfter untersucht worden ist, namentlich von Berthier (Ann. Chim. Phys. **31**, 170); Stromeyer (Ann. Chem. Pharm. **107**, 333); Maumené (Compt. rend. **61**, 846; Bull. Soc. Chim. **5**, 248); E. Kopp (Bull. Soc. Chim. **5**, 207); Schneider (Pogg. Ann. **138**, 302). Eine wesentlich den Einfluß dieser Verbindung in der Sodarohlauge behandelnde Arbeit rührt von Kolb her (Ann. Chim. Phys. **10**, 106; Wagner's Jahresb. f. 1867, S. 182). Metallisches Eisen wird nach ihm nicht durch kaustisches oder kohlensaures Natron oder Schwefelnatrium (?) angegriffen, ebensowenig Eisenoxyd oder Eisenmonosulfuret durch kaustisches oder kohlensaures Natron (?), dagegen geben die beiden letzteren mit Schwefelnatrium ein Schwefeleisen-Schwefelnatrium, das Eisenoxyd daneben noch Aetznatron. Dieses Sulfosalz ist an sich schwarz, bleibt aber in Laugen von Aetznatron und Natriumcarbonat lange aufgelöst oder suspendirt und färbt sie je nach der Concentration grün oder braun, wozu schon einige Millionstel davon ausreichen. Eine Lösung von 0,016 g FeS mit 0,090 g Na_2S in 100 ccm Wasser erscheint schwarzgrün, in 4 Liter Wasser flaschengrün, in 8 Liter blaßgrün und noch in 16 Liter ist sie deutlich gefärbt. Seine Löslichkeit (scheinbare oder wirkliche) ist viel größer in concentrirten als in verdünnten Laugen; beim Verdünnen der ersteren setzt sich sofort ein Theil davon als schwarzer Niederschlag ab. Auch ist es löslicher in der Hitze; heiße, gelbbraun gefärbte, klare Lösungen werden beim Erkalten trübe und setzen langsam einen schwarzen Niederschlag ab. Auch Kochsalz, Natriumsulfat oder Ammoniumsalze scheiden das Sulfosalz unter Entfärbung der Flüssigkeit ab; daher sind kochsalzreiche Laugen meist wenig gefärbt.

Obwohl für sich schwarz, ertheilt das Sulfosalz weißen Salzen eine gelbe oder rothe Färbung, wenn es in ihnen fein vertheilt ist; 1 g davon reicht hin, um 100 g völlig weißes Sodasalz gelb, 5 g um es ziegel- oder purpurroth zu färben. Zuweilen giebt eine damit gefärbte Lauge beim Austrocknen und Calciniren des Rückstandes ein weißes Salz, welches sich aber beim Liegen an feuchter Luft wieder färbt. Eisenhaltige Soda kommt auch oft weiß aus dem Calcinirofen, färbt sich aber allmälig beim Erkalten an der Luft. (Man bemerkt dies namentlich an der Oberfläche der Haufen.) Für sich längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt, wird das Salz nach und nach schmutzig-grün und zuletzt ockerfarbig; es bildet sich dabei Natriumthiosulfat und Eisenhydroxyd.

Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. **36**, 48) wird, trotz Kolb's gegentheiliger Behauptung, auch metallisches Eisen direct von Schwefelnatrium angegriffen, wenigstens bei Temperaturen über 75°.

Aus den „rothen“ Schmelzen (S. 475) geht natürlich, wegen deren hohen Schwefelgehaltes, beim Auslaugen auch eine große Menge von Eisen in Lösung, was man schon an der schmutzig-grünen Farbe der Laugen sieht. Aber auch die besten Rohlaugen sind nie frei von Schwefelnatrium, und in Folge davon unvermeidlicherweise von Eisen. Wenn man sie keinem Reinigungsverfahren unterwirft, und vielmehr direct eindampft und calcinirt, so geben sie durch das dabei aus der

Eisenverbindungen entstehende Eisenoxyd eine mißfarbige, gelbe Soda, die als „Secunda-Soda" allerdings früher in sehr großen Mengen im Handel war und sogar das Hauptproduct der Fabriken bei Newcastle ausmachte, aber in neuerer Zeit, namentlich seitdem die Abnehmer durch die Ammoniaksoda an ein schöneres Product gewöhnt worden sind, viel schwerer als früher verkäuflich ist. Die Fabriken in Lancashire hatten sich schon früher mehr auf weiße Soda gelegt, die natürlich immer besser als die Secunda (yellow carbonate oder ordinary soda-ash) bezahlt wurde.

In Frankreich hatte man es gelernt, den Eisengehalt der Soda dadurch zu verdecken, daß man die Calcinirung der Soda bei zu niedriger Temperatur vornahm, als daß das zunächst aus dem Schwefeleisen entstehende Ferrisulfat sich in Eisenoxyd hätte umwandeln können. Wir werden dieses „kaustische Sodasalz" im nächsten Capitel kennen lernen. Die Käufer der anderen Nationen begnügen sich aber nirgends mit einer solchen Waare, die natürlich auch in Frankreich nicht allgemein verwendet wird.

In sämmtlichen deutschen, in der Mehrzahl der englischen und einigen französischen Fabriken ist es mithin üblich, die Sodalaugen vor der weiteren Behandlung von Eisen möglichst zu befreien, womit in der Regel zugleich auch andere Verunreinigungen entfernt werden. Soweit das Eisen als Schwefelnatrium vorkommt, gelingt dessen Entfernung, sobald man das Schwefelnatrium, durch dessen Wirkung das Schwefeleisen (als Sulfosalz) allein gelöst bleiben kann, auf diesem oder jenem Wege entfernt. Das Schwefeleisen fällt dann als Niederschlag aus, mit oder ohne eigene Veränderung, und kann durch Klären oder allenfalls durch Filtriren beseitigt werden.

Die Zerstörung des Schwefelnatriums kann auf sehr verschiedenen Wegen geschehen, hauptsächlich durch Carbonisiren und durch Oxydiren, bisweilen durch eine Verbindung verschiedener Methoden; ferner durch Ausfällen mit Metalloxyden (oder Metallen, die sich in der kaustischen Lauge auflösen). Diejenigen Methoden, die auf Oxydation oder auf Ausfällung durch Metalloxyde beruhen, werden regelmäßig dann angewendet, wenn das in den Rohlaugen vorhandene Aetznatron keinen Schaden thut, vielmehr nützlich ist, also bei der Fabrikation von kaustischer Soda; doch werden sie auch öfters zusammen mit dem Carbonisiren, d. h. der Methode angewendet, bei der das Schwefelnatrium durch Behandlung mit Kohlensäure zersetzt wird, wobei dann gleichzeitig das in weit größerer Menge vorhandene Aetznatron, sowie auch (wenn auch nicht vollständig) das Natriumsilicat und Natriumaluminat in Natriumcarbonat übergeht, also eine gründliche Reinigung der Laugen erzielt wird. Wir beschreiben zunächst diese Methode.

Carbonisiren der Rohlauge.

Dies kann principiell auf verschiedenen Wegen geschehen, die auch von Erfindern wohl sämmtlich eingeschlagen worden sind, von denen aber nur die Behandlung mit gasförmiger Kohlensäure Erfolg gehabt hat.

Von anderen Methoden sind folgende veröffentlicht worden.

Margueritte schlug Ammoniumcarbonat vor, dessen Preis schon seine Anwendung verhindern würde. Eher könnte man an Natriumbicarbonat denken, das sich zwar in der Kälte nur ganz unvollständig mit Schwefelnatrium umsetzt, beim Kochen aber doch die Reaction: $Na_2S + NaHCO_3 = H_2S + Na_2CO_3$ herbeiführen wird; doch ist dies zu langsam, und ohne gleichzeitige Zufuhr von Kohlensäure zu theuer, da ja erst alles Aetznatron mit dem Bicarbonat in Reaction treten wird. Das Natriumbicarbonat ist in der That mehrfach zur Entschwefelung der Sodalaugen vorgeschlagen worden, hat aber anscheinend keinen praktischen Erfolg gehabt.

Der Annahme, daß man durch Bicarbonat nicht „carbonisiren", d. h. die Schwefelverbindungen nicht wegschaffen könne (was z. B. Hurter als unmöglich hinstellt), steht allerdings die bestimmte Behauptung Pfeiffer's (Kali-Industrie, S. 431) entgegen, wonach er 1874 in der von Ortlieb geleiteten Fabrik zu Croix die Roh-Potaschelaugen in dieser Weise behandeln und sie ganz von Schwefeleisen befreien sah. Vielleicht verringert ein Zusatz von Bicarbonat nur die ohnehin unsichere Löslichkeit des Schwefeleisenalkalis, oder bringt das fein suspendirte zur schnelleren Ausscheidung. In der That scheint es, als ob das Schwefeleisennatrium schon durch sehr langes Stehen der Lauge zur Abscheidung und Sedimentirung gelangte, wobei man freilich wieder annehmen kann, daß eben eine allmälige Carbonisirung und Oxydation des Schwefelnatriums durch die längere Berührung mit atmosphärischer Luft eingetreten ist. Denkbar wäre es ferner, daß das Bicarbonat nur wie Natriumsulfat oder Chlornatrium wirkt, die an sich die Löslichkeit (bezw. Suspension) des Schwefeleisennatriums beschränken und bei größerer Menge aufheben.

Beringer (Polyt. Journ. **104**, 286) schlug im Jahre 1847 statt des von ihm für unvortheilhaft gehaltenen Einleitens von Kohlensäuregas (wobei er übrigens mit Bestimmtheit darauf hinweist, daß nur von Kalkofen-Kohlensäure die Rede sein könne) vor, die eingetrockneten Mutterlaugen unter Zusatz von Kohle mit Wasserdampf und Kohlensäure zu behandeln. Man könnte dies auch direct auf Natriumsulfat anwenden, und somit eine eigentliche Sodafabrikation darauf gründen; doch hält Beringer dies für kaum durchführbar, worin ihm Liebig in seinem Jahresbericht für 1847/48, S. 1052, beistimmt. Bemerkenswerth ist es, daß Beringer schon hervorhebt, daß die vollständige Zersetzung von Schwefelnatriumlösung durch Kohlensäure schwer halte; ein Atom (d. i. ein Molekel CO_2 auf 1 Mol. Na_2S) genüge dazu keinesfalls. Dies ist namentlich zu beachten gegenüber den Vorschlägen, wonach Na_2S mit $2 NaHCO_3$ in wässeriger Lösung zu H_2S und $2 Na_2CO_3$ zerlegt werden solle, worauf Wilson (Engl. Pat. vom 25. Februar 1840), neben dem Vorschlage zur Carbonisirung von Sodarohlaugen, sogar ein besonderes Sodaverfahren gegründet hatte, obwohl dies ganz unausführbar ist. (Allerdings fügt Wilson auch noch den Vorschlag hinzu, die Schwefelnatriumlösung in einem Flammofen auf Natriumbicarbonat einwirken zu lassen, was aber schwerlich zum Ziele führen wird und jedenfalls nicht mehr hierher gehört).

In der Praxis wird stets mit Kohlensäuregas carbonisirt, und zwar der Billigkeit wegen stets mit unreinen Gasen, wie sie als kostenloses Nebenproduct

erhalten werden, hauptsächlich mit Kalkofengasen oder auch mit Feuergasen, bei welchen letzteren neben der Kohlensäure auch der stets reichlich vorhandene Sauerstoff mit zur Wirkung kommt. Allerdings enthalten dafür die Feuergase der chemischen Fabriken, wie sie gewöhnlich zur Anwendung kommen, oft nur 5 Proc. und wohl sehr selten über 10 Proc. Kohlensäure, während gewöhnliche Kalkofengase 20 bis 25 Proc. davon enthalten, ganz abgesehen von den noch reicheren Gasen (28 bis 30 Proc.), wie man sie bei ganz sorgfältiger Arbeit erhält und namentlich im Ammoniaksoda-Verfahren und für die Schwefelregeneration anwendet. Es ist demnach durchaus zu billigen, daß viele chemische Fabriken zu diesem Zwecke besondere Kalköfen anlegen, deren Product sie ja leicht innerhalb oder außerhalb der Fabrik verwerthen können, um reichere, gleichmäßiger zusammengesetzte Gase zu erhalten und dadurch an Pump-Kosten zu sparen.

Weitaus am reinlichsten und in Bezug auf die Pump-Kosten am vortheilhaftesten wäre natürlich reine Kohlensäure, durch Salzsäure aus Kalkstein entwickelt. In den allermeisten Fällen verbietet sich aber dies wegen des Preises der Säure, und selbst der Kalkstein kommt schon zu theuer, da er ja nicht in verwerthbaren Aetzkalk, sondern in eine werthlose Lauge von Chlorcalcium übergeht. Wo man bei der Sulfatfabrikation eine große Menge von verdünnter, sonst gar nicht zu verwerthender Salzsäure erhält, wie dies früher oft genug vorkam (heute aber wohl nur ganz ausnahmsweise noch vorkommen wird, da solche Fabriken jetzt kaum mehr concurrenzfähig sein werden), da mag wohl, wenn auch Kalkstein äußerst billig ist, auf solchem Wege erzeugte Kohlensäure noch in Frage kommen können. Auf Reinigungsmethoden für unreine Kohlensäure gehen wir hier noch nicht ein, da solche Methoden jedenfalls für den vorliegenden Zweck nie angewendet werden.

Gossage patentirte (Engl. Pat. Nr. 8973, 27. Mai 1841) sowohl die directe Carbonisirung von zerkleinerter Rohsoda auf Hürden, als auch vorzugsweise von Sodarohlauge, die man in mit Kieseln gefüllten Apparaten herunterlaufen läßt, während Kohlensäuregas durchstreicht. Ein solcher Apparat gleicht im Principe ganz einem Koksthurm, besteht aber aus anderem Materiale, nämlich fast immer aus einem eisernen Cylinder, 1 bis 3 m im Durchmesser und 5 bis 10 m hoch, mit einer Füllung aus Kieseln, Thonscherben oder anderem zur Vertheilung der Lauge und des Gases dienenden Materiale, welches zur Ansetzung von Krusten weniger Veranlassung als Koks bietet. Der letztere kann sich auch bei Störungen des Betriebes entzünden, wenn man mit Feuergasen carbonisirt.

Die Krustenbildung ist überhaupt die hier hauptsächlich auftretende Schwierigkeit; wir werden unten sehen, woraus diese Krusten bestehen, die leicht zu einer Verstopfung des Thurmes führen können. Um sie weniger schädlich zu machen, greift man zuweilen zu theureren Ausfüllungs-Materialien, wie thönernen Cylindern oder Töpfen, was aber nur sehr wenig Abhülfe gewährt, da eine Verstopfung auch hier bald eintritt und nicht einmal leicht durch Ausdämpfen, sondern oft nur durch Ausräumen des Thurmes zu beseitigen ist.

Eine andere Form, welche man dem Thurme geben könnte, wäre die, in seinem Innern eine größere Anzahl von horizontalen oder wenig geneigten Eisenplatten anzubringen, welche abwechselnd an einer und an der anderen Seite einen

hinreichend weiten Raum zum Passiren der Feuergase übrig lassen, so daß diese in Schlangenwindungen hinauf steigen müssen, und dabei der in dünnen Schichten hinunterfließenden Lauge begegnen. Dieser Apparat ist von Gossage als Concentrationsapparat empfohlen worden; er hat als solcher den Nachtheil, daß das sich ausscheidende Salz sich auf den Platten ablagert und schwer zu entfernen ist, und man also gar nicht so weit gehen darf, bis dies eintritt. Dies würde bei seiner Anwendung hinter den Concentrationspfannen, also mit verhältnißmäßig wenig heißen Gasen, nicht leicht eintreten, und auch der Vorwurf der Behinderung des Zuges trifft hier viel weniger zu, aber die Berührung zwischen der Flüssigkeit und den Feuergasen ist eine zu wenig innige, und die oxydirende und carbonisirende Wirkung daher zu langsam. Immerhin würden die Niederschläge von Schwefeleisen und Aluminiumsilicat (S. 525) öfters eine, nicht ganz leichte, Reinigung erfordern.

Bei weitem der vollkommenste Apparat für diesen Zweck ist der von Albert Ungerer in Simmering bei Wien erfundene und in allen constructiven Einzelheiten auf das sinnreichste ausgebildete Apparat, welcher allerdings von dem Erfinder zunächst nur zum Concentriren von Flüssigkeiten durch heiße Luft bestimmt ist, aber sich daneben auch zum Oxydiren und Carbonisiren sehr gut eignen muß; als Concentrationsapparat hat sich derselbe im Großen bewährt und es muß seine Wirkung als Carbonisirungsapparat dem entsprechen. Er besteht aus einem eisernen oder gemauerten und mit dünnem Eisenblech gefütterten Thurme, dessen Decke aus einer Eisenpfanne mit siebartig durchlöchertem Boden besteht. Von dieser hängt eine große Anzahl (mehrere hundert) Drahtseile herunter, welche durch eine unten angebrachte Spannvorrichtung vertical erhalten werden. In diesem Thurme steigen die Feuergase auf; die Flüssigkeit fließt an den Drahtseilen herab, und zwar in spiraligen Streifen, folgend der Drehung des Seiles, und wird dadurch der Wirkung der Gase mit ganz außerordentlich vervielfachter Oberfläche ausgesetzt; die verdampfende, oxydirende und carbonisirende Wirkung der Gase wird dadurch auf das Aeußerste ausgenutzt, ohne daß doch der Zug merklich behindert wird, wenn der Thurm hinreichend weit ist, da ja die Gase nur vertical aufsteigen. Selbst Salzausscheidungen schaden hier gar nicht, weil man sie ganz einfach durch Schütteln der Seile zum Herabfallen bringen kann. Statt der Seile kann man übrigens auch Ketten anbringen, wie man sie ebenfalls sehr billig von solchen Orten haben kann, wo sie wegen Unzuverlässigkeit für Hebungszwecke ausrangirt werden müssen; bei diesen kann man auch eine Spannungsvorrichtung entbehren. Dieser Apparat ist im Zusammenhang mit einem Sodaofen, einer Abdampfpfanne u. s. w. in Fig. 211 bei *C* gezeigt.

Die Carbonisirung durch Feuergase läßt sich in rationeller Weise mit der Concentration verbinden; freilich wird dabei die Soda gewöhnlich nicht ganz so rein und weiß, als bei Anwendung von reinen Gasen, welche von Flugasche und Ruß völlig frei sind. Man bringt dann hinter der Concentrationspfanne, welche für diesen Zweck eine mit Ober- oder Unterfeuer betriebene sein kann, einen Thurm an, in welchem die Sodarohlauge aus den Klärkästen herabfließen muß, und von da direct in die Pfanne läuft. Man kann auch sehr leicht mehrere Pfannen in einen größeren Thurm gehen lassen. Die Feuergase, welche (zuerst aus dem

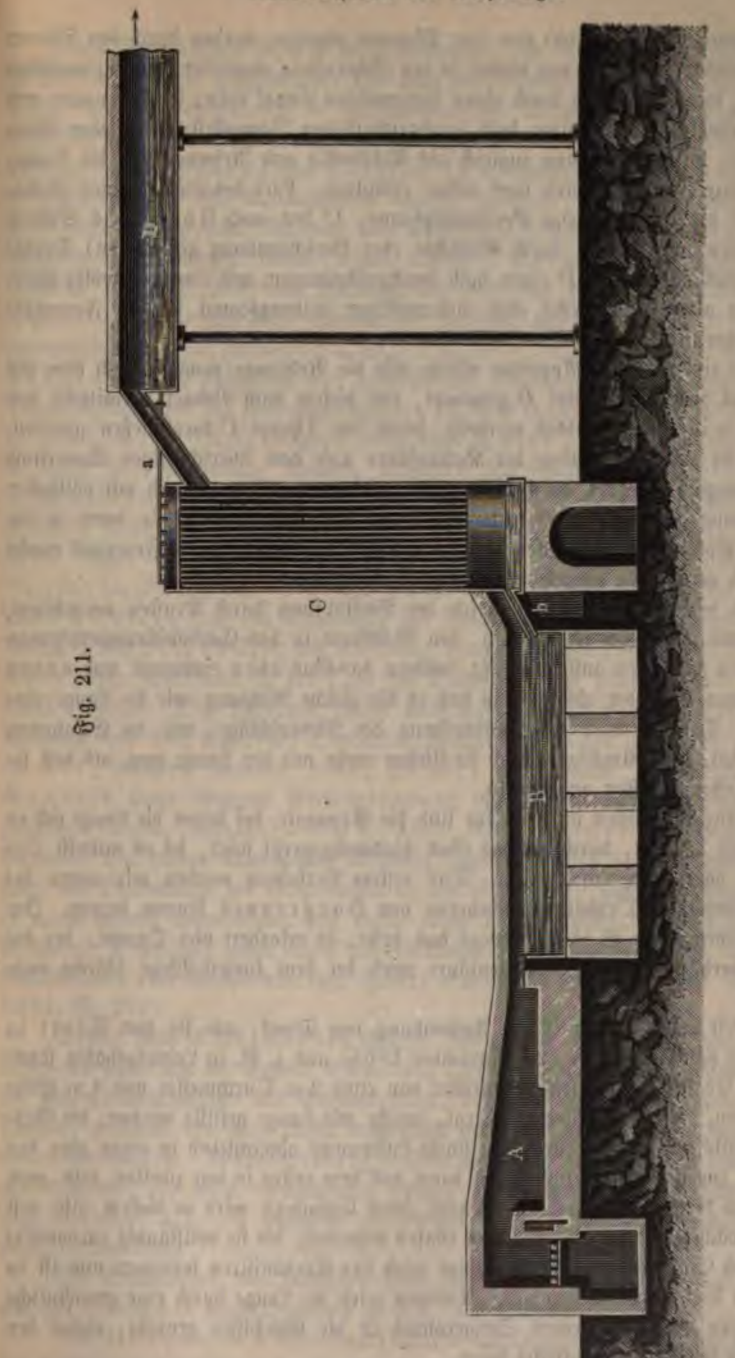


Fig. 211.

Sodaschmelzofen kommend) von den Pfannen abgehen, werden durch den Thurm hinaufgeführt, und oben aus diesem in den Schornstein abgeleitet; am rationellsten wäre es, wenn man dies durch einen horizontalen Canal thäte, welcher unten aus Eisen besteht (z. B. ein alter, halb durchgeschnittener Dampfkessel) und oben überwölbt ist; dieser dient dann zugleich als Klärbassin und Reservoir für die Lauge. Die Skizze Fig. 211 wird dies näher erläutern. Hier bedeutet *A* einen Sodaofen, *B* die dazu gehörige Verdampfpfanne, *C* den nach Ungerer's System mit Ketten oder (unten durch Gewichte oder Verschraubung gespannten) Drahtseilen gefüllten Thurm, *D* einen halb durchgeschnittenen, mit einem Gewölbe überspannten alten Dampfkessel oder anderweitigen Leitungscanal für die Feuergase zum Schornstein.

In einem solchen Apparate würde also die Rohlauge zunächst nach dem als Klärkessel dienenden Canal *D* gepumpt, von diesem nach Bedarf vermittelst des Rohres *a* in viele Strahlen vertheilt, durch den Thurm *C* herabfließen gelassen, und da sie auf diesem Wege der Kohlensäure und dem überschüssigen Sauerstoff der Feuergase begegnet, durch diese oxydirt und carbonisirt, zugleich mit völligster Ausnutzung der Wärme der letzteren. Durch das Rohr *b* fließt sie dann in die Verdampfpfanne *B*, um daselbst fertig gemacht zu werden. Das Feuergas macht natürlich gerade den umgekehrten Weg wie die Lauge.

In sehr wirksamer Weise wird der Verstopfung durch Krusten vorgebeugt, wenn man nicht, wie sonst üblich, den Gasstrom in den Carbonisirungsthürmen von unten nach oben ansteigen läßt, sondern das Gas oben einpumpt und unten ausströmen läßt oder absaugt, so daß es die gleiche Richtung wie die Lauge einschlägt. Dadurch wird die Ausscheidung der Niederschläge, wie die Erfahrung gezeigt hat, eine allmäligere und sie fließen mehr mit der Lauge weg, als daß sie sich in festen Krusten ansammeln.

Ganz verschieden im Principe sind die Apparate, bei denen die Lauge sich in Behältern befindet, durch die das Gas hindurchgepreßt wird, sei es mittelst Injectoren oder durch Luftpumpen. Das erstere Verfahren werden wir unten bei Beschreibung des Oxydationsverfahrens von Hargreaves kennen lernen. Im vorliegenden Falle ist es keineswegs das beste; es erfordert viel Dampf, der die Lauge verdünnt, und die Kohlensäure wird bei dem kurzen Wege schlecht ausgenützt.

Weit vollkommener ist die Anwendung von Druck, wie sie von Stott in England patentirt wurde (26. November 1855) und z. B. in Ludwigshafen stattfindet. Es sind drei Eisenblechcylinder von etwa 2 m Durchmesser und 4 m Höhe vorhanden, ohne Koksfüllung u. dergl., welche mit Lauge gefüllt werden; die Gase eines Kalkofens werden durch eine starke Luftpumpe abwechselnd in einen oder den anderen zuerst gepumpt und gehen dann aus dem ersten in den zweiten, resp. auch wohl den dritten Cylinder. Die Lauge jedes Cylinders wird in diesem also erst mit schwächeren, dann mit stärkeren Gasen behandelt, bis sie vollständig carbonisirt ist; durch Einleiten von etwas Dampf wird das Carbonisiren befördert und ist in zwei bis drei Stunden beendigt. Alsdann wird die Lauge durch eine gewöhnliche Luftpumpe vermittelst eines Steigerohres in die Klärkästen gepreßt, wobei der Cylinder selbst als Druckkessel dient.

Das Carbonisiren wird so lange fortgesetzt, bis das Aetznatron vollständig in Natriumcarbonat umgewandelt und auch das Schwefeleisennatrium zersetzt ist. Sowie das Schwefelnatrium in Natriumcarbonat übergeht, fällt das nunmehr unlöslich gewordene Schwefeleisen als Niederschlag aus. Gleichzeitig treten aber auch andere, mit Bildung von Niederschlägen begleitete, Reactionen ein. Das Natriumaluminat und Natriumsilicat werden ebenfalls, wenn auch meist nicht ganz vollständig, zersetzt, Thonerde und Kieselsäure fallen aus. Hierbei entstehen chemische Verbindungen dieser beiden Stoffe. So hat Stroof (Wagner's Jahresb. 1872, S. 259) aus Rohlauge ein Salz von der Formel $2\,Na_2SiO_3, Al_4Si_3O_{12}, 6\,H_2O$ und beim Eindampfen derselben auf 30° B. (26,3° D.) ein anderes Salz von der Formel $2\,Na_2SiO_3, 2\,Al_2SiO_5, 3\,H_2O$ erhalten. Scheurer-Kestner fand in Schlamm von carbonisirter Rohlauge ein sich abscheidendes Thonerdesilicat von der Zusammensetzung: 32,32 SiO_2, 43,45 Al_2O_3, 23,93 H_2O $= Al_4Si_3O_{12} + 6\,H_2O$ (Répert. chim. appl. 3, 446). Petersen (Berl. Ber. 5, 409) fand in solchen Absätzen normales Natriumsilicat, Na_2SiO_3, 5 aq. Rammelsberg fand in Absätzen aus carbonisirten Sodalaugen reichliche krystallisirte Ausscheidungen von künstlichem Gay-Lussit, Na_2CO_3, $CaCO_3$, 5 aq.; ferner später ein Silicocarbonat von Natrium, Calcium und Aluminium: $Na_{18}Ca_6Al_2(Si, C)_{21}O_{63} + 30$ aq. In der rothen Endlauge (vgl. später) fand Rammelsberg auch ein Doppelsalz aus Fluornatrium und Natriumphosphat, $NaFl, 2\,Na_3PO_4, 18\,H_2O$, mit ein wenig Vanadin und Kieselsäure. Auf künstlichem Wege kann man in der That ein Doppelsalz von Phosphat und Vanadinat erhalten. Der Phosphor dürfte aus dem Kalkstein und der Kohle, das Vanadin aus dem Thon der Ofensteine stammen (Berliner Monatsber. 1880, S. 777; Fischer's Jahresb. 1881, S. 271; Chem. Ind. 1886, S. 110). Vanadin hatte übrigens Rammelsberg schon 1865 in Sodalaugen aufgefunden (Chem. Centralbl. 1865, S. 180). Reidemeister (der Rammelsberg die von diesem untersuchten Krystalle zugestellt hatte) berichtet ausführlich über das Vorkommen des Gay-Lussits in den Klärkästen, Pumpen, Röhren ꝛc., er macht darauf aufmerksam, daß dieses durch kaltes Wasser nur sehr langsam zersetzbare Doppelsalz einen Theil des Natronverlustes in der Rohsoda und dem Kalkschlamm vom Kausticiren (vgl. später) veranlassen werde (Fischer's Jahresb. 1881, S. 272).

Später fand Reidemeister (Chem. Ind. 1884, S. 42) auch noch rhombische Krystalle von der Formel $2\,Na_2CO_3, CaCO_3, 5\,H_2O$, die sich namentlich bei höherer Temperatur und Concentration, besonders beim Carbonisiren, ausscheidet, während der Gay-Lussit namentlich unter 40° und bei geringerer Concentration entsteht. Rammelsberg's Silicocarbonat (s. o.) fand er sowohl bei carbonisirten, als nicht carbonisirten Laugen, bei Concentrationen nicht unter 20° B. (16,2° D.), am schönsten an Stellen, wo eine langsame Verdampfung stattgefunden hatte.

Als Bestandtheil von käuflicher Soda scheint der Gay-Lussit schon 1832 von G. H. Bauer bemerkt worden zu sein (Pogg. Ann. 24, 367).

Die Zersetzung des Natriumsilicats beim Carbonisiren ist nicht so leicht und vollständig wie diejenige des Natriumaluminats. Wenn nicht gleichzeitig so viel

Thonerde vorhanden ist, daß ein Aluminiumsilicat gebildet werden kann, so findet sich auch in carbonisirter Lauge noch eine in manchen Fällen schon störende Menge von Natriumsilicat vor. Dies soll aber nicht eintreten, wenn man beim Carbonisiren eine dem Silicate entsprechende Menge von Thonerde in Form von Hydrat, am einfachsten in Form von Bauxit, zusetzt, das dann auch die Kieselsäure mit in den Niederschlag bringt. Dieses Verfahren ist in England patentirt worden (Carey, Gaskell & Hurter, Nr. 1161, 1881).

Man nahm früher wohl meist an, daß die Reaction der Kohlensäure auf das Schwefelnatrium durch die Gleichung:

$$Na_2S + CO_2 + H_2O = H_2S + Na_2CO_3$$

ausgedrückt werde, d. h. daß ein Molekel CO_2 auf ein Molekel Na_2S zur vollständigen Zersetzung desselben genüge, unter Bildung von normalem Natriumcarbonat. Selbst in wissenschaftlichen Aufsätzen finden sich Angaben der Art. So sagt z. B. Stromeyer (Liebig's Ann. **107**, 339) ganz richtig, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf schwefelnatriumhaltige Laugen auf 1 Vol. H_2S je 2 Vol. CO_2 verschluckt werden, und sich demnach Natriumbicarbonat bilde; aber a. a. O., S. 367, sagt er, er habe sich überzeugt, daß es zur Erhaltung einer von Schwefelnatrium freien Lauge hinreiche, die Behandlung mit Kohlensäure nur bis zur Bildung von normalem Natriumcarbonat zu treiben, und daß Natriumbicarbonat mit Schwefelnatrium Schwefelwasserstoff entwickele.

Daß diese Ansicht eine sehr allgemeine war, wird erwiesen durch die vielen Patente, die für Zersetzung des Schwefelnatriums durch Kohlensäure bis zur Bildung von Na_2CO_3, oder durch Natriumcarbonat nach der Gleichung:

$$Na_2S + 2\,NaHCO_3 = 2\,Na_2CO_3 + H_2S$$

genommen worden sind, letzteres z. B. von Wilson, im Jahre 1840 (oben S. 520).

Es war jedoch schon von manchen Seiten beobachtet worden, daß die Reaction zwischen Schwefelnatrium und Kieselsäure keineswegs so einfach und glatt vor sich geht, wie gewöhnlich angenommen ist. So sagt z. B. Beringer schon 1847, daß 1 Mol. CO_2 auf 1 Mol. Na_2CO_3 keinesfalls genüge (oben S. 520). Otto (Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., II, 2, S. 341) sagt, er sei nicht im Stande gewesen, eine leichte und vollständige Zersetzung von Schwefelnatrium durch Natriumbicarbonat zu bemerken. Auch hatten deutsche Sodafabrikanten längst beobachtet, daß eine genügende Carbonisirung, d. h. vollständige Entfernung des Schwefelnatriums aus Sodarohlaugen, bei Anwendung von Kohlensäure ohne Mitwirkung von Luftsauerstoff erst dann eintritt, wenn ganz erhebliche Mengen von Natriumbicarbonat gebildet worden sind.

Vollständige Klarheit ist in diese Sache erst durch (bisher noch nicht veröffentlichte) Untersuchungen gekommen, die im Jahre 1889 von H. W. Crowther, und noch vollständiger und einwandsfreier ein wenig später von mir selbst angestellt worden sind, deren Ergebniß folgendes ist. Beim Mischen von kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung mit frisch bereiteter Lösung von Natriumsulfhydrat, NaHS, entsteht nur ein unbedeutendes Perlen, das bald aufhört; beim Erhitzen entwickelt sich mehr H_2S, aber selbst nahe am Siedepunkte findet kein

Aufbrausen, sondern nur eine langsame Gasentwickelung statt. Bei quantitativen Versuchen zeigt sich Folgendes. Wenn man Kohlensäure auf eine mehr oder weniger concentrirte Lösung von Natriumsulfhydrat einwirken läßt, und zwar bis zu einem Punkte, wo noch nicht aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, so findet sich der größere Theil des Natrons schon in Bicarbonat umgewandelt, doch ist immer noch normales Carbonat daneben vorhanden. Wenn man umgekehrt in eine Lösung von reinem normalen Natriumcarbonat Schwefelwasserstoff einleitet, so entsteht sehr bald ein starker Niederschlag von Natriumbicarbonat, neben in Lösung bleibendem $NaHS$, und es entweicht sogar freie Kohlensäure, vermuthlich in Folge einer secundären Zersetzung des $NaHCO_3$; daneben findet man eben auch stets noch etwas Na_2CO_3. Hier ist also die Reaction:

$$Na_2CO_3 + H_2S = NaHCO_3 + NaHS$$

eingetreten. Mithin erweisen sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff als ziemlich gleich starke Säuren, und es hängt von der Massenwirkung ab, welche von beiden im Kampfe um die vorhandenen Basen den Sieg davon tragen wird. Hiernach begreift man, daß die Reactionen:

$$2\,NaHCO_3 + Na_2S = 2\,Na_2CO_3 + H_2S,$$
$$NaHCO_3 + NaHS = Na_2CO_3 + H_2S$$

nur sehr träge und in unbedeutendem Maßstabe vor sich gehen können, und die sich darauf stützenden „Erfindungen“ werthlos sein müssen.

Dies wird auch dadurch bestätigt, daß eine ganz vollkommene Entfernung des Schwefelnatriums beim gewöhnlichen Carbonisiren mit Gas selbst dann, wenn schon viel Bicarbonat in der Lauge ist, schwer zu erreichen ist, weshalb manche Fabriken doch noch nachträglich die weiter unten zu beschreibenden Methoden, z. B. Digestion mit Zinkhydroxyd oder Zinkoxyd-Natron, anwenden.

Wenn man nicht mit reiner, d. h. sauerstofffreier Kohlensäure von Kalköfen u. dgl., sondern mit sauerstoffhaltigen Feuergasen u. dgl. carbonisirt, so tritt neben dem Carbonisiren stets auch ein Oxydiren ein, d. h. das Schwefelnatrium geht zum Theil in Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron) über. Dieser Vorgang, der bei der kaustischen Soda näher besprochen werden soll, ist im vorliegenden Falle als ein Nachtheil aufzufassen, da das Natron, welches in Thiosulfat übergegangen ist, später in Sulfat übergeht, also nicht als nutzbares erhalten wird und den Titer der Soda abschwächt. Man kann also durch gleichzeitiges Carbonisiren und Oxydiren keine so starke und reine Soda wie durch Carbonisiren allein erhalten, und schon aus diesem Grunde sind Kalkofengase den Feuergasen, die ohnehin wegen ihrer größeren Verdünnung viel mehr Pumpen und Zeit verlangen, entschieden vorzuziehen.

Auf einer, meinen erwähnten (1889 angestellten, aber nicht veröffentlichten) Versuchen ganz analogen Reaction beruht ein eigenthümlicher Vorschlag von Sauerschnig (Chem. Zeit. 1890, S. 1569), wonach man in Sodarohlaugen Schwefelwasserstoff einleiten solle, bis Thonerde und Kieselsäure abgeschieden sind und die Farbe der Lösung in Rosa übergegangen ist. Die filtrirte Lösung wird weiter mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis ein großer Theil des Natrons als Bicarbonat ausgefallen ist, das man abtrennt und durch Auswaschen mit Bi-

carbonatlösung reinigt. Die Mutterlauge enthält Natriumhydrosulfid und soll auf Schwefelnatrium verarbeitet werden. — Unmöglich ist dies keinesfalls, vermuthlich aber unpraktisch und für Fabrikzwecke nicht lohnend.

Carbonisiren bis zur vollständigen Umwandlung der Soda in Bicarbonat.

Das Carbonisiren ist noch in anderer Weise zur Reinigung von Sodalaugen vorgeschlagen worden, nämlich nach dem englischen Patente von Mathiesen u. Hawliczek (Nr. 227, 1886) in der Art, daß man die Rohlauge mit einer starken Kochsalzlösung mischt und Kohlensäure bis zur Sättigung einleitet. Zuerst werden Thonerde, Eisen, Kieselsäure niedergeschlagen und durch Filtration entfernt. Die klare Lösung wird weiter carbonisirt, bis reines Natriumbicarbonat niedergeschlagen ist; hierbei wird auch das Sulfid und Cyanür (aber nicht das Ferrocyanür!) zersetzt. Das Bicarbonat ist „fast chemisch rein", und wird als solches oder nach Umwandlung in Monocarbonat verwerthet; die Mutterlauge enthält fast nur $NaCl$ und wird zur Auslaugung von frischer Rohsoda verwendet. — Dieses Verfahren ist augenscheinlich zu kostspielig und hat sich nicht in die Praxis eingeführt.

Das Oxydiren der Rohlauge.

Die Behandlung der Sodarohlauge mit atmosphärischer Luft, um das Schwefelnatrium zu oxydiren und dadurch das Schwefeleisen zur Abscheidung zu bringen, ist zuerst von Gossage eingeführt worden (Engl. Pat. vom 18. Mai 1853) und wird heute regelmäßig für zu kaustificirende Laugen, oft aber auch zugleich mit dem Carbonisiren angewendet. Des Zusammenhanges wegen, und weil doch die meisten der Verfahren nicht allein für kaustische Soda, sondern auch mit für Darstellung von reiner calcinirter oder Krystallsoda bestimmt sind, beschreiben wir auch die Verfahren zur Entfernung des Schwefelnatriums durch Oxydation oder Metalloxyde sämmtlich an dieser Stelle.

Von der Oxydation, soweit sie zufällig neben der Carbonisirung einhergeht, wenn man sauerstoffhaltige Kohlensäure (Feuergase) anwendet, haben wir schon gesprochen (S. 522 u. 527), und behandeln hier nur die Oxydation als eigene, mit Carbonisirung nicht zusammenhängende Operation. Man wendet dazu einen eisenblechenen mit Koks oder anderem passenden Material gefüllten Thurm (Oxydationsthurm) an, auf dessen Höhe man die Lauge pumpt und durch irgend welche Vertheilungsvorrichtung in ihm herabfließen läßt. Der obere Theil des Thurmes ist mit einem gut ziehenden Schornstein in Verbindung, oder es wird in ihm durch einen Dampfstrahl Zug hervorgebracht; in dem unteren Theile ist um den ganzen Umfang herum eine größere Anzahl von Löchern angebracht. Es wird durch diese also ein fortwährender Luftstrom aufgesaugt und indem dieser mit der durch die Koks fein vertheilten Lauge in Berührung kommt, wird das Schwefelnatrium allmälig zu unterschwefligsaurem Natron, theilweise noch weiter oxydirt, und das mit ihm verbunden gewesene Schwefeleisen in unlöslicher Form

ausgeschieden. Die Laugen halten etwa 25 bis 29° B. (21 bis 25° D.) und müssen warm angewendet werden. Meist ist jedoch bei einmaligem Durchlaufen durch den Thurm die Oxydation nicht vollständig, und man muß die Flüssigkeit, oft mehrmals wiederholt, wieder auf den Thurm pumpen und durchlaufen lassen, so lange, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist und nicht mehr auf Schwefelnatrium mit Bleipapier reagirt. Alsdann läßt man die Lauge sich abklären, um das Schwefeleisen &c. abzutrennen, und unterwirft sie dann den weiteren Processen, Verdampfung &c. Das Eisen gelangt daher nicht mit in die Soda, und man erhält diese von viel weißerer Farbe.

Nach Chandelon (Monit. Scient. 1864, p. 53) soll ein Thurm von 9 m Höhe und 2,4 m Durchmesser für eine Wochenproduction von 50 Tonnen Soda genügen.

Die Anwendung des Gossage'schen Koksthurmes, der übrigens nicht nur zum Oxydiren, sondern auch zum Carbonisiren mit Gas dient (S. 521), hat verschiedene Schattenseiten; man muß die Lauge öfters hinauf pumpen, wenn man nicht ganz unpraktikable Höhen der Thürme anwenden will, und dies kostet viel Arbeit und immer etwas mechanischen Laugenverlust. Auch geht immer durch die Koksfüllung des Thurmes, oder irgend welche andere Füllung ziemlich viel Soda verloren, welche darin zurückbleibt und auf einfache Weise daraus nicht wiederzugewinnen ist; der Verlust aus diesen Quellen wurde in einer mir bekannten Fabrik auf 2 bis 3 Proc. der Soda geschätzt. (Durch Anwendung von Drahtseilen oder Ketten nach Ungerer's Princip (s. o. S. 522) wird dieser Uebelstand gewiß vermieden werden.) Man hat deshalb die Oxydationsthürme von Gossage in vielen Fabriken durch die Vorrichtung von Hargreaves ersetzt (Chem. News **13**, 265; Wagner's Jahresb. f. 1866, S. 131), welche zugleich bei der Fabrikation von Aetznatron die Anwendung von Chlorkalk oder Natronsalpeter theilweise ersetzen soll. Der Oxydationsthurm von Hargreaves ist in den Fig. 212 u. 213 (a. f. S.) in der Art abgebildet, wie er wirklich ausgeführt wird. Es ist ein Cylinder von 10 mm starkem Eisenblech, 1,83 m im Durchmesser, 2,13 m hoch, oben offen; mit einem vielfach durchlöcherten falschen Boden 0,381 m über dem wahren Boden, und auf etwa drei Viertel seiner Höhe mit der Sodarohlauge gefüllt. Im Centrum befindet sich ein 0,09 m weites Rohr *a*, welches durch den falschen Boden geht und unter diesem dicht über dem wahren Boden vier große Seitenöffnungen hat; oberhalb des Cylinders ist auf das Rohr ein Bleirohr *b* von halber Weite aufgesetzt, das ganz oben etwas ausgeschweift ist. Ein Dampfstrahl aus einem 37 mm weiten Rohr *c* mündet hier central von oben ein, und indem der auf drei Atmosphären gespannte Dampf durch das Rohr *b* und *c* in die Flüssigkeit strömt, reißt er durch den Trichter von *b* Luft mit sich, um so mehr, als er in dem kalten Rohre sich bald condensirt. Die Luft strömt dann durch die Seitenöffnungen von *a* aus, wird durch die Löcher des Doppelbodens in viele feine Strahlen zertheilt und bringt die Flüssigkeit in heftiges Wallen; die innige und vielfache Berührung, in welche dieselbe mit der Luft kommt, und die durch den Dampf bewirkte Erwärmung derselben bewirkt die Oxydation des Schwefelnatriums. Bei den angegebenen Dimensionen des Apparates und einem Dampfdruck von drei Atmosphären braucht es drei bis

fünf Stunden, ehe die Flüssigkeit so weit oxydirt ist, daß sie mit Bleiacetat keine schwarze Färbung mehr giebt. Das Schwefelnatrium ist dann ganz oxydirt, und das Schwefeleisen mithin unlöslich ausgeschieden; es ist freilich dann noch schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz vorhanden, welche sich aber doch beim späteren Calciniren oxydiren. Der Hargreaves'sche Apparat ist übrigens, wie man sieht, nichts als eine rohe Form des bekannten Injectors; er verbraucht sehr viel Dampf, bei geringer Leistung, verdünnt die Lauge in ent-

Fig. 212.

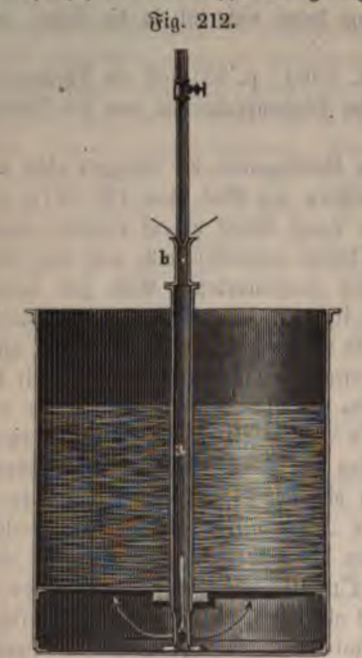


Fig. 213.

sprechendem Maße, und wird mit großem Vortheile durch die rationeller construirten Körting'schen Injectoren ersetzt, die wohl in der Mehrzahl der Fabriken dafür angewendet werden.

Bemerkenswerth ist es, daß, wie durchaus feststeht, die Oxydation des Schwefelnatriums durch Luft bei gewöhnlicher Temperatur in den Sodalaugen stets nur bis zum Stadium von Thiosulfat (früher unterschwefligsaures Natron genannt) vor sich geht, vermuthlich nach folgender Reaction:

$$2\,Na_2S + O_4 + H_2O = NaOH + Na_2S_2O_3.$$

Jurisch (Chem. Ind. 1880, S. 441) giebt folgende Analysen (die ich der unnöthigen Decimalstellen entledigte, vgl. S. 487) von rother Mutterlauge vor und nach der Oxydation durch Blasen mit Luft und Dampf, denen zur Vergleichung noch die Analyse der Revolver-Rohlauge, von der die Mutterlauge stammte, beigefügt ist. Die Analyse der aus der oxydirten Lauge erhaltenen kaustischen Lauge, die nach Capitel 14 gehört, sei des Zusammenhanges wegen gleich beigefügt. Die Zahlen bedeuten Gramme im Liter.

	Revolver-Rohlauge	Rothe Mutterlauge	Oxydirte rothe Lauge	Kaustificirte rothe Lauge
Gesammt Na_2O	191,3	189,6	158,8	116,4
Na_2O als Na_2CO_3 . . .	149,3	106,3	81,4	14,4
Na_2O als $NaOH$	42,0	83,3	77,4	102,4
Na_2CO_3	255,2	181,8	139,2	24,7
$NaOH$	54,2	107,5	99,8	132,1
$NaCl$	9,7	26,4	19,5	12,7
Na_2SO_4	2,9	11,8	9,1	7,2
Na_2SO_3	0,3	5,6	1,1	2,4
$Na_2S_2O_3$	1,4	6,1	9,7	2,9
Na_2S	4,2	8,4	2,3	2,5
Gesammt Na_2SO_4 berechnet	13,5	44,4	32,0	19,8
Gesammt Na_2SO_4 gefunden (nach Behandlung mit Brom).	13,5	44,9	32,7	19,6
Na_4FeCy_6	0,7	2,3	1,5	0,3
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. . .	5,1	6,7	4,6	1,0
Specifisches Gewicht . . .	1,279	1,290	1,235	1,170

Weit vollkommener und leichter als durch Luft allein soll die Oxydation durch das von Ph. Pauli entdeckte Verfahren geschehen (Engl. Pat. Nr. 1306 u. 1530, vom 2. und 18. April 1879; D. R. P. der chemischen Fabrik Rheinau Nr. 8409, 22. Juli 1879). Es besteht dies darin, der Lauge eine sehr geringe Menge irgend eines Mangansalzes, ca. 1 g $MnCl_2$ per Liter, zuzusetzen und dann mit Hülfe eines Körting'schen Injectors Luft und Dampf einzublasen, bei einer Temperatur von 50 bis 60°, wobei sich dann sehr bald MnO_2 oder doch Mn_3O_4 bildet, das aber im Momente des Entstehens seinen überschüssigen Sauerstoff an das Na_2S abgiebt. Das Schwefelnatrium wird also durch das Mangansuperoxyd oxydirt, das letztere aber durch den eingeblasenen Sauerstoff immer wieder regenerirt, und mithin functionirt das MnO_2 als Ueberträger des Luftsauerstoffs auf Na_2S, wodurch die Oxydation des letzteren mit ausnehmend großer Schnelligkeit vor sich geht. Der weiße Niederschlag von $Mn(OH)_2$ bleibt dabei so lange fast unverändert, als noch Schwefelmetalle vorhanden sind; erst wenn die letzten Spuren derselben verschwunden sind, wird er braun und dann schwarz. Die Operation, welche je nach der Stärke des Gebläses und dem Schwefelgehalt der Laugen drei bis acht Stunden dauert, ist jetzt beendigt. Man läßt nun die Flüssigkeit abklären; die Manganverbindung &c. setzt sich zu Boden, die klare Lauge wird abgezogen und frische Rohlauge zugelassen. Theoretisch könnte die einmal angewendete Menge von MnO_2 unendlich oft functioniren; aber da zu gleicher Zeit Eisenoxyd, Kieselsäure, Thonerde &c. mit niederfallen, so wird der Niederschlag allmälig zu voluminös und muß daher von Zeit zu Zeit entfernt werden, worauf man wieder mit etwas frischem

Manganoxyd beginnt. Man sieht übrigens sofort, daß dieses Verfahren mit dem von Glover patentirten (siehe unten) große Aehnlichkeit hat, jedoch jedenfalls vollkommener und sicherer und fast ohne Verlust von Braunstein wirken wird.

Die Reaction kann man sich folgendermaßen vorstellen:

$$1.\ 2\,Na_2S + 4\,MnO_2 + 5\,H_2O = 2\,NaOH + Na_2S_2O_3 + 4\,Mn(OH)_2,$$
$$2.\ 4\,Mn(OH)_2 + 4\,O = 4\,MnO_2 + 4\,H_2O.$$

Das Pauli'sche Verfahren ist im Großen u. A. in Thann durchgeführt worden, und berichtet Scheurer-Kestner (Compt. rend. **92**, 878) über den günstigen Erfolg desselben. Bei zwei Parallelversuchsreihen brauchte eine 1200 kg Soda enthaltende Lösung bei neun mit Luft allein ausgeführten Operationen durchschnittlich sieben Stunden sechs Minuten Behandlung zur Entschwefelung, während eine andere, mit 20 kg Mangandioxyd behandelte Lauge bei neun Operationen nur vier Stunden sechs Minuten Lufteinblasen brauchte, was also eine Beschleunigung im Verhältniß von 1 : 1,7 bedeutet. Der Kohlenverbrauch für Injectordampf war im ersten Falle 30 kg, im zweiten 17 kg auf 100 kg Soda. Die bis 75° gehende Temperaturerhöhung ist jedenfalls ein begünstigendes Moment. Das Mangan wirkt darum so beschleunigend, weil, wie Versuche gezeigt haben, der atmosphärische Sauerstoff das $Mn(OH)_2$ sechsmal rascher als das Na_2S oxydirt. Die Oxydation soll sogar nach Scheurer-Kestner theilweise über $Na_2S_2O_3$ hinaus bis zu Na_2SO_4 gehen (was aber mit anderen, directen Versuchen in Widerspruch steht).

Sehr ausführlich berichtet Jurisch (Polyt. Journ. **240**, 55) über ähnliche Versuche bei Muspratt in Widnes, wobei sich herausstellte, daß man nach Pauli's Verfahren etwa dreimal so schnell wie ohne Mangan oxydiren kann. In beiden Fällen entsteht aber nach ihm trotz der so ungleichen Dauer des Blasens durch den Injectordampf eine gleiche Verdünnung der Laugen (von 7000 auf 9000 Liter, mit Abnahme von 40 g Na_2O pro Liter) (was sich schwer begreifen läßt). Ein und derselbe Weldon-Schlamm kann 30 bis 40 mal dienen, bis er entfernt werden muß, d. h. zwei bis drei Monate. Jurisch macht darauf aufmerksam, daß man auch nach dem Pauli'schen Verfahren nicht auf ganz hochgrädiges Aetznatron kommen könne, da der Schwefel nicht fortgehe, sondern nur Thiosulfat entstehe, das später doch mit Salpeter zu Sulfat oxydirt werden müsse.

In einer sehr großen Fabrik, die ich besuchte, hatte man das Pauli'sche Verfahren wesentlich deshalb wieder aufgegeben, weil dadurch Mangan in alle Laugen und dadurch in die Soda kam und hierdurch die blaue Farbe des Natriummanganats störend wirkte.

Brunner (Engl. Pat. Nr. 5228, 1879) will die wässerigen Sodalaugen geradezu mit Natriumnitrat oxydiren, wie man dies bei der feuerflüssigen Aetznatronschmelze thut. Dies scheint sich nicht eingeführt zu haben.

Carey, Gaskell und Hurter (Engl. Pat. Nr. 608, 1880) versetzen die vorher carbonisirten Laugen mit Mangansuperoxyd oder Natriumnitrat, bis das Na_2S in Thiosulfat übergeführt ist; oder sie setzen den Laugen sofort einen Theil der nöthigen Menge Braunstein hinzu und behandeln dann bei höherer

Temperatur mit einem Gemenge von Kohlensäure und Sauerstoff (Feuergasen von Sodaöfen), wobei die Manganverbindungen als Sauerstoffüberträger dienen. Bei Anwendung von Natriumnitrat entsteht Ammoniak. (vgl. Cap. 14). Das entstehende Thiosulfat wirkt bei der späteren Ueberhitzung (s. unten) zersetzend auf das Ferrocyannatrium ein.

Braunstein (ohne Lufteinblasen) war übrigens schon 1875 von der Gesellschaft Saint-Gobain für Entschwefelung von Sodalaugen patentirt worden.

Die Elektrolyse, als oxydirenden Proceß, hat man öfters zur Reinigung von Sodalaugen versucht, zuerst vielleicht bei Merle u. Co. in Salindres (Patent von 1875), bisher anscheinend mit wenig Erfolg. Nach Fischer's Jahresbericht 1880, S. 297, soll in der Fabrik zu Salindres Eisen, Blei und Arsen aus Sodalaugen mittelst des elektrischen Stromes abgeschieden werden, worüber weiter nichts verlautet hat und was wohl längst aufgegeben worden ist. Hurter erwähnt im Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 725, daß er die Elektrolyse zur Entfernung von Schwefel aus Rohsoda versucht habe, wozu ihn Vorversuche ermuthigt hätten, nach denen das entwickelte Gas fast nur aus Wasserstoff bestand, so daß man annehmen durfte, der Sauerstoff werde fast vollständig zur Oxydation der Schwefelverbindungen verwerthet. Die Ergebnisse seien aber „einfach entsetzlich" (simply disastrous) gewesen, und müsse er Andere vor dem Betreten dieses Weges warnen. (Das betreffende englische Patent war von Deacon, Hurter und Elmore genommen worden, Nr. 800, 1885; vergl. Fischer's Jahresber. 1886, S. 286.) Scheurer-Kestner (Compt. rend. **92**, 78) hat im Kleinen Versuche in dieser Richtung angestellt, wonach das Na_2S direct zu Na_2SO_4 oxydirt werde; das Pauli'sche Verfahren (S. 531) sei aber billiger.

Entschwefelung durch Metalloxyde und Salze.

Die Zersetzung des Schwefelnatriums durch Metallsalze oder Metalloxyde, die sich dabei in unlösliche Schwefelmetalle umwandeln, ist schon lange bekannt und sogar häufig als Verfahren zur Sodafabrikation selbst vorgeschlagen worden, wie wir im dritten Bande sehen werden. Wir unterscheiden dabei die Verfahren, bei denen das Natrium in nutzlose Verbindungen übergeht, von denen, wo es in Aetznatron oder mindestens in Carbonat umgewandelt wird.

Die erstere Klasse von Verfahren ist augenscheinlich wenig vortheilhaft, und wird weit besser durch Oxydiren mit Luft ersetzt. Hierher gehört der Vorschlag von Kolb, Eisenvitriol zuzusetzen, bis das Na_2S gerade zersetzt ist. Nach E. Kopp (Schweizer Ausstellungsbericht von 1873, Gruppe III, S. 18) verwandelte man damals zu Dieuze bedeutende Quantitäten der rothen Mutterlaugen durch Zusatz einer genau bestimmten Quantität von Bleisulfat in farblose, sehr gut aussehende kaustische Lauge. Das Schwefeleisennatrium, welches die Ursache der rothbraunen Farbe ist, wird durch das Bleisulfat unter Bildung von Schwefelblei und Natriumsulfat zersetzt, welche sich in der concentrirten Flüssigkeit zugleich mit dem Schwefeleisen niederschlagen und abgesondert werden können. Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. **36**, 50) war das Bleisulfat der Kattundruckereien zu obigem Zwecke in Thann schon vor vielen

Jahren angewendet, aber wieder aufgegeben worden, als man es besser zu verwerthen lernte.

Die folgenden Verfahren gehören der zweiten Classe an.

Deacon bewirkt die Entschwefelung durch Eisenhydroxyd, das mit der Lauge in äußerst heftige Berührung, wie in einem Butterfaß, gebracht wird. Die Laugen sollen ein specifisches Gewicht von 1,35 und eine Temperatur von nur 20° haben. Das aus dem Na_2S neben $NaOH$ neu entstehende FeS reißt das vorher mit dem Na_2S verbundene FeS mit zu Boden.

Habich empfahl schon viel früher Zusatz von Spatheisenstein, um die Reaction: $Na_2S + FeCO_3 = Na_2CO_3 + FeS$ hervorzubringen (Polyt. Journ. **140**, 370). Selbst im fein gemahlenen Zustande ist jedoch dieses Mineral zu wenig activ, und das Verfahren hat sich deshalb durchaus nicht bewährt.

Chance (Engl. Pat. Nr. 5920, 1885) verwendet ein durch Fällen von Eisenchlorid mit kaustischem oder kohlensaurem Kalk erhaltenes Gemenge von Eisenhydroxyd mit überschüssigem Kalk oder Calciumcarbonat.

Mangan kommt in den Vorschlägen (S. 532), bei denen Braunstein ohne gleichzeitiges Einblasen angewendet wird, als metallisches Entschwefelungsmittel neben der oxydirenden Wirkung des Superoxyd-Sauerstoffs in Betracht.

Zink in Form von Hydroxyd oder Carbonat ist eines der ältesten Entschwefelungsmittel und z. B. schon 1804 von Clayfield, 1828 von d'Arcet vorgeschlagen worden, wobei auch gleich bemerkt wurde, daß dabei das Schwefelnatrium in eine nutzbare Form übergeht ($Zn(OH)_2 + Na_2S = ZnS + 2\,NaOH$). Die Anwendung der Zinkverbindungen für den vorliegenden Zweck ist dann längere Zeit als Fabrikgeheimniß behandelt und erst seit dem Parnell'schen Patente (s. u.) bekannter geworden. So berichtet Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1880, p. 30), daß man in Thann seit mehreren Jahren folgendermaßen verfahre. Chlorzinklösung wird mit Kalk gefällt und das ausgewaschene Zinkhydroxyd in kleinen Mengen in Sodalauge eingetragen, bis die Entschwefelung genau beendigt ist. Das ausgeschiedene Schwefelzink wird abgetrennt, gewaschen, in Salzsäure aufgelöst (unter Absorption des H_2S durch Kalk) und das Chlorzink wieder wie oben verwendet. Glover patentirte wiederum (Engl. Pat. Nr. 2734, 1883), natürlich ohne Gültigkeit, die Anwendung von Zinkcarbonat.

Parnell (Engl. Pat. Nr. 4188, vom 21. October 1878) behandelt die Rohlauge mit metallischem Zink. Hiermit bilden das Sulfid direct Schwefelzink und das Sulfid und Thiosulfat, nachdem sie durch die Wasserstoffentwickelung reducirt worden sind. Das Sulfid allein wird am raschesten durch eine Lösung von Zinkoxyd in Aetznatron zersetzt. Das Schwefelzink wird durch Mischen mit Zinksulfat und Rösten zu Zinkoxyd regenerirt. — Die Behauptungen Parnell's haben sich als unbegründet herausgestellt; der nascirende Wasserstoff hat nicht die ihm von Parnell zugeschriebene Wirkung auf Sulfit und Thiosulfat, ist vielmehr ganz unwirksam, so daß nur die Wirkung des in Lösung gehenden Zinkoxyds in Anschlag kommt, man also ebenso weit mit einem Brei von Zinkhydroxyd kommt. Da mithin nichts Neues vorlag, so wurde Parnell's Patent für ungültig erklärt. Ueber diese Verhältnisse machen Schäppi

(Chem.-Ztg. 1882, S. 1010) und Jurisch (Polyt. Journ. **244**, 71) ausführliche Mittheilungen. Aus denjenigen des Letzteren geht hervor, daß man das Zinkhydroxyd zu einem sehr dünnen Schlamme aufrühren muß, wenn nicht ein großer Theil desselben unwirksam bleiben soll; übrigens kann sogar Schwefelnatrium in kleinen Mengen neben Zinkoxyd-Natron in kaustischer Lauge bestehen. Jurisch berechnet die Kosten der Entschwefelung in Widnes auf 10,16 Mk. für eine Tonne 70proc. Aetznatron, unter Anrechnung des bei der Reaction aus Na_2S gebildeten $NaOH$, während diese Kosten bei Pauli's Verfahren (S. 531) auf 21,80 Mk. pro Tonne kamen. Dabei ist zu beachten, daß letzteres kein ganz hochgrädiges Aetznatron giebt. Die Anwendung einer Auflösung von metallischem Zink in Aetznatron ist entschieden ungünstiger als diejenige von fein vertheiltem Zinkhydroxyd. (Diese Behauptung von Jurisch scheint doch unrichtig zu sein; vergl. Polyt. Journ. **246**, 514; auch wird gerade in großen Fabriken nach dem von Jurisch verworfenen Verfahren gearbeitet.) Schäppi wies nach, daß durch das Zink das Sulfit gar nicht, das Thiosulfat nur theilweise zersetzt wird; also ganz abweichend von Parnell's Behauptungen.

Bleioxyd ist oft zur Entschwefelung angewendet worden. Es wurde neuerdings wieder von Owen patentirt (Engl. Pat. Nr. 259, 1885), der es der siedenden Lauge zusetzt, bis aller Sulfidschwefel als PbS ausgefällt ist, wobei auch das vorhandene Eisen mitgerissen wird. Das Bleioxyd soll als solches, oder aufgelöst in Natronlauge verwendet werden. Die damit gereinigte Lauge soll man direct krystallisiren lassen, wobei sie (vermuthlich unbrauchbare!) Sodakrystalle mit 0,2 bis 0,4 Proc. $NaOH$ ergebe, und die Mutterlauge davon solle man auf kaustische Soda verarbeiten. Das entstehende Bleisulfid solle man durch Rösten bei niedriger Temperatur (die ganz gewiß die gewünschte Wirkung nicht erzielen wird!) in PbO zurückverwandeln, dieses auswaschen und wieder verwenden; den Verlust soll man durch Bleischlamm aus den Schwefelsäurekammern ersetzen. Wenn das Bleisulfid zu sehr durch Eisenoxyd u. s. w. verunreinigt ist, so solle man es davon durch Behandlung mit starker Schwefelsäure oder Salzsäure (die aber viel Blei in Sulfat oder Chlorid überführen werden!) reinigen.

Entfernung des Ferrocyannatriums aus Rohlaugen.

Eine Form, in welcher das Eisen den Laugen noch viel hartnäckiger anhängt, weil hier keine Oxydation mit Luft rc. hilft, ist diejenige als Ferrocyannatrium, dessen Entstehung vermittelst des Stickstoffgehaltes der Kohlen, namentlich wenn die Temperatur nicht sehr hoch steigt, oben S. 422 besprochen worden ist. Beim Calciniren der Soda wird dieses Salz natürlich zerstört und giebt der Soda durch das entstehende Eisenoxyd eine mehr oder weniger gelbe bis rothe Farbe. Um das Ferrocyannatrium zu entfernen, hat Gossage ein eigenes Verdampfungssystem angegeben (s. u.), welches sich aber wenigstens für diesen speciellen Zweck nicht praktisch bewährt hat. Williamson (Patent vom 6. December 1866) wollte das Ferrocyannatrium durch Erhitzen der concentrirten Sodalauge in einem eisernen Dampfkessel auf eine Temperatur von 155° entfernen, wobei das Salz zerstört und das Eisen in unlöslicher Form abgeschieden wird. Sobald der Druck im Kessel

$5^1/_2$ Atmosphären erreicht, soll man Proben ziehen und von Zeit zu Zeit auf Ferrocyannatrium untersuchen. Dieses Verfahren hat sich als zu kostspielig herausgestellt, um Anwendung zu finden; das schlimmste Hinderniß war, daß bei der Operation sich am Boden des Dampfkessels eine harte Kruste ansetzte, welche auf keine Weise zu entfernen war und in kurzer Zeit die Zerstörung des Kessels bewirkte.

Auch soll nach Hurter bei 155° doch noch keine vollständige Zersetzung des Ferrocyannatriums eintreten, vielmehr erst bei 180°, also bei einem Drucke von 100 Atmosphären, dem man die Lauge in gewöhnlichen Dampfkesseln kaum auszusetzen wagen würde.

Nachdem die Wünschbarkeit einer Entfernung des Ferrocyannatriums aus der Soda sich immer mehr und mehr herausgestellt hatte, versuchte man das Problem an der Wurzel anzugreifen, indem man die Entstehung von Cyanverbindungen schon bei der Sodaschmelzung zu verhindern suchte. Die hierher gehörigen Verfahren sind oben, S. 469 ff., beschrieben worden. Sie haben alle ihre Schattenseiten und Unvollkommenheiten, wozu die von den Erfindern erhobenen Patentgebühren kamen. Daher kam man wieder auf die Behandlung der Laugen selbst zur Entfernung des Ferrocyannatriums zurück, zunächst Carey, Gaskell und Hurter (Engl. Pat. Nr. 2939, 1879 und Nr. 5310, 1882; Deutsch. Pat. Nr. 10572; vergl. Hurter, Polyt. Journ. **239**, 56). Sie gehen davon aus, daß das Ferrocyannatrium in Gegenwart von Natriumthiosulfalt bei einer Temperatur von 180°, entsprechend einem Drucke von 10 Atmosphären, zerstört werde, vermuthlich durch folgende Reaction:

$$Na_4FeCy_6 + 6\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O$$
$$= 6\,NaNCS + 6\,Na_2SO_3 + 2\,NaHCO_3 + FeO.$$

Daneben her geht die Bildung von Natriumformiat:

$$Na_4Fe(NC)_6 + 5\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O$$
$$= 5\,NaNCS + 5\,Na_2SO_3 + 2\,NaHCO_3 + NH_3 + NaHCO_2 + FeO.$$

Wenn auch Na_2S zugegen ist, so geht FeO in FeS über, das sich nach einiger Zeit absetzt. Wenn die Laugen zu concentrirt sind, so setzen sich harte Krusten von Na_2CO_3, H_2O ab, und auch aus verdünnteren Laugen entstehen Krusten von Thonerde-Silicaten ꝛc. (vergl. S. 525), welche die Röhren bald verstopfen.

Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt. Die Soda-Rohlauge wird gründlich carbonisirt und behufs Bildung von Thiosulfat zugleich oxydirt mittelst Revolver-Feuergasen, die man durch einen Injector ansaugt, unter Zusatz von Bauxit (s. oben S. 526), worauf man den entstehenden Niederschlag gründlich absetzen läßt. Thonerde und Kieselsäure müssen unbedingt vollständig ausgefallen sein. Die geklärte Lauge, die jetzt alles Na_2S als $Na_2S_2O_3$ und 5 bis 7 Proc. des Na als Bicarbonat enthält, wird auf 100° erhitzt und dann durch einen „Ueberhitzer“ gepumpt, bestehend aus einer schmiedeeisernen Rohr-Spirale von 50 mm Lichtweite und einer Gesammtlänge von 400 m, versehen mit einem Manometer und geprüft auf 40 Atmosphären Druck. Die Pumpe fördert pro Minute 54 Liter Lauge. Dieses Spiralrohr ist in einen Ofen derart eingesetzt,

daß der innere Raum der Spirale mit einem Gitterwerk von Ziegeln ausgefüllt ist, die als Wärmespeicher dienen. Das System wird vermittelst eines belasteten Ventils auf einem Drucke von 15 bis 20 Atmosphären gehalten, und die Lauge unter diesem Drucke von oben nach unten hindurchgepreßt. Zur Abscheidung des während der Ueberhitzung gebildeten Niederschlages muß die Lauge dann vor dem Eindampfen einer weiteren Klärung unterworfen werden, und wird vorher auch noch mit Luft geblasen. Eine Rohrspirale hält einige Monate lang, muß aber dann entfernt werden, weil sie innen durch Krusten verstopft und außen verbrannt wird, und kann auch nicht mehr durch Reinigen wieder verwerthet werden. Schon dies vertheuert das Verfahren, welches sich daher nur für die Fabrikation von „Krystall-Carbonat“ (s. Cap. 14) bezahlt macht und sich außerhalb der von den Erfindern geleiteten Fabrik nicht eingeführt hat. Bei dem geringsten Versehen in der Behandlung fällt eben das Salz doch gelb aus. Zu beachten ist dabei, daß das Ferrocyannatrium bei diesem Processe größtentheils in Rhodannatrium übergeht, welches beim Calciniren Natriumsulfat ergeben wird.

Ein Verfahren, welches zwischen demjenigen von Carey, Gaskell und Hurter und demjenigen von Mathieson und Hawliczek (Behandlung der Rohsoda selbst unter Druck mit Dampf, S. 493) steht, ist von Mactear patentirt worden (Engl. Pat. Nr. 1156, 1882). Die Sodarohlauge soll, eventuell nach Abscheidung von Sodakrystallen, mit Dampf unter Druck erhitzt werden, um die Cyanverbindungen zu zerstören. Augenscheinlich gelingt dies mit den von Mactear dazu vorgeschlagenen Mitteln nicht, oder doch nur ganz unvollständig.

Newall und Sisson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 349) entfernen, behufs Fabrikation von Krystallsoda oder weißer calcinirter Soda direct aus Rohsodalaugen, das Ferrocyannatrium durch Umrühren mit einem Zinksalz unter Einleiten von Kohlensäure. Hierdurch fällt Ferrocyanzink nieder, das durch eine Filterpresse abgeschieden und mit Aetznatron oder Schwefelcalcium zersetzt wird; die entstehende Lösung von Ferrocyannatrium oder -calcium dient zur Fabrikation von Berlinerblau, und das Zinkoxyd oder -sulfid wird immer wieder von Neuem verwendet. Die vom Ferrocyanzink abfiltrirte Mutterlauge giebt nach dem Eindampfen bis zur Trockniß ganz weiße, „raffinirte“, Soda. — Dieses Verfahren, so rationell es auch scheint, hat sich doch nicht weiter verbreitet; vermuthlich kostet es zu viel, und entsteht zu viel Verlust, der durch den Werth des Berlinerblaus nicht gedeckt wird.

Das Rhodannatrium (Schwefelcyannatrium) wird durch keines der bekannten Verfahren, außer demjenigen von Mathieson und Hawliczek, S. 493, zersetzt, verursacht aber, namentlich bei seiner geringen Menge, keinen Schaden, da es beim Calciniren ohne Hinterlassung eines gefärbten Rückstandes zerstört wird.

Analyse der Rohlauge.

Man wartet nicht ab, bis die Lauge erkaltet und zum Krystallisiren kommt, sondern bewahrt sie an einem warmen Orte auf und entnimmt dann mit genauen Pipetten die nöthigen Einzelproben von 2 bis 5 ccm; durch die Anwendung so

kleiner Flüssigkeitsmengen (ohne unnöthige Verdünnung) wird die Arbeit sehr beschleunigt.

Zur Bestimmung der Gesammt-Alkalinität mit Normalsalzsäure und Methylorange muß man mit kaltem Wasser etwas verdünnen und abkühlen. Das Aetznatron und Schwefelnatrium werden, wie S. 479 u. 480 beschrieben, bestimmt und durch Abzug der betreffenden Mengen von dem Gesammt-Titer das Natriumcarbonat ermittelt.

Chlornatrium wird wie S. 480 bestimmt; ebenso Natriumsulfat; für genauere Bestimmungen beachte man die S. 481 gegebenen Vorsichtsmaßregeln (Ausschluß des Sauerstoffs) zur Verhütung der Neubildung von Sulfat während der Operation.

Der Gesammtschwefel wird wie nach S. 480 durch Oxydation mit Bromwasser oder Chlorkalklösung und Fällung mit Chlorbarium bestimmt.

Das Sulfit und Thiosulfat können für gewöhnlich vernachlässigt werden; übrigens ist deren Bestimmung bei der Rohsoda (S. 481) ausführlich erörtert worden.

Ferrocyannatrium (nach Hurter, verbessert von Schäppi). Man entnimmt 20 ccm der Lauge, oder bei geringem Cyangehalt auch mehr, macht mit Salzsäure sauer, und fügt aus einer Bürette starke Chlorkalklösung unter gutem Umschwenken zu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einem weißen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier, Eisenchloridlösung. Wenn dabei kein Berlinerblau entsteht, sondern das Gemisch beider Tropfen braun wird, so ist alles oxydirt und dabei auch alles Ferrocyan in Ferridcyan umgesetzt. Ein Tropfen Chlorkalklösung im Ueberschuß schadet nichts; wenn man aber zu viel Ueberschuß davon hat oder durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren zu haben glaubt, so nimmt man eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz aus der Bürette leicht von vornherein fast genau treffen und durch wenige Tüpfelproben beendigen kann. Dieses Verfahren giebt weit bessere Resultate und ist auch schneller, als Zusatz von Chlorkalklösung im Ueberschuß und Austreiben des Chlors durch Erwärmen, wobei leicht Zersetzung des Ferridcyannatriums eintritt.

Zu der oxydirten Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette Zehntelnormal-Kupferlösung (enthaltend 3,175 g Cu oder 12,475 g krystallisirtes Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $Cu_3Fe_2Cy_{12}$ gefällt wird. Von Zeit zu Zeit probirt man, indem man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einem Porcellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringt. So lange noch eine blaue Färbung eintritt, durch Einwirkung des $FeSO_4$ auf noch vorhandenes $Na_6Fe_2Cy_{12}$, setzt man mehr Kupferlösung zu, bis die Probe auf dem Teller nicht mehr blau oder grau, sondern deutlich röthlich wird. Alsdann ist kein $Na_6Fe_2Cy_{12}$ mehr vorhanden und das $FeSO_4$ auf dem Teller reducirt daher jetzt das gelbe Ferridcyankupfer zu rothem Ferrocyankupfer. Die erste merkliche Röthung muß als Endreaction betrachtet werden, obwohl sie nach Kurzem wieder verschwindet. Jedes Cubikcentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g Na_4FeCy_6 anzeigen; dies ist jedoch nach neueren Versuchen (Chem. Ind. 1882, S. 79) nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung, muß also jedes Cubik-

centimeter derselben = 0,0123 g Na_4FeCy_6 setzen, oder noch besser den Wirkungswerth der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyannatrium durch Versuche festsetzen.

Zulkowsky (Polyt. Journ. **249**, 168) bestimmt Ferrocyanüre in Form des Niederschlages K_4FeCy_6, $3Zn_2FeCy_6$, $12H_2O$, indem er die das Ferrocyanür enthaltende Lösung zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten, im Kochen erhaltenen Zinksulfatlösung so lange setzt, bis ein Tropfen, auf Filtrirpapier aufgesetzt, an dem über den Niederschlag hinaus sich ausbreitenden Rande eine blaue Färbung mit Eisenchlorid giebt.

Zaloziecki (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 210, 301) behandelt die Ferrocyanlösung nach Zusatz von Zinkcarbonat in der Hitze mit einem Strome Kohlensäure und titrirt einen Theil des Filtrats mit Methylorange und Normalschwefelsäure; die Alkalinität, die man jetzt findet, entspricht dem gebildeten Alkalicarbonat nach der Gleichung:

$$3Na_4FeCy_6 + 2ZnCO_3 = 2Zn_2FeCy_6 + Na_4FeCy_6 + 4Na_2CO_3.$$

Wenn die Lauge, wie im vorliegenden Falle (und bei Blutlaugensalzschmelzen ꝛc.) schon vorher durch Alkalicarbonat und Sulfid u. s. w. alkalisch reagirte, so zieht man die in einer besonderen Probe ohne Behandlung mit Zinkcarbonat verbrauchte Säuremenge von der nach oben gefundenen ab.

Sämmtliche Cyanverbindungen (nicht nur Ferrocyan) können nach Hawliczek (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 353) wie folgt bestimmt werden. Man bringt 100 g der grob zerkleinerten Rohsoda in ein Schmiedeisenrohr von 18 mm Weite und 75 cm Länge, und schließt sie dort beiderseits durch Asbestpfropfen und mit Glasröhren versehene Korke ab. Das Rohr wird in einem Verbrennungsofen auf dunkle Rothgluth gebracht und an einem Ende Wasserdampf eingeleitet, am anderen das aus den Cyanverbindungen angeblich quantitativ entstehende Ammoniak (vergl. S. 493) in Normalsäure abgeleitet. Die Operation kann in einer Viertelstunde beendigt sein.

Rhodannatrium kommt stets in den Sodarohlaugen spurenweise vor; da es jedoch beim Calciniren farblose Producte liefert, so ist seine Bestimmung weniger wesentlich. Sie soll nach Hurter annähernd geschehen können, wenn man die Lauge ansäuert, Chlorzink zusetzt, um das Ferrocyan auszufällen, filtrirt, mit Eisenchlorid färbt und die Farbe mit derjenigen von anderen Lösungen vergleicht, deren Gehalt an Schwefelcyan bekannt ist.

Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd (nach Parnell, Chem. Ind. 1880, S. 242). Man übersättigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtrirt und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heißem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung von Berlinerblau?); beim Glühen hinterbleiben SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3.

Sehr empfiehlt es sich auch, daß man eine größere Probe der Lauge durch Einleiten von CO_2 carbonisirt, filtrirt, zur Trockniß verdampft und den Rückstand auf Alkalinität, Na_2SO_4 und $NaCl$, untersucht.

Die Berechnung der Resultate wird sich am besten an einem aus der wirklichen Praxis entlehnten Beispiele deutlich machen lassen. Gesetzt, man habe gefunden:

1. 1 ccm braucht 6,1 ccm Normalschwefelsäure,
2. 1 „ „ 1,5 „ Zehntelnormal-Jodlösung,
3. 1 „ „ 1,8 „ Zehntelnormal-Silberlösung,
4. 2 „ geben 0,045 g $BaSO_4$,

so zieht man zunächst von 6,1 die der Nr. 2 entsprechenden 0,15 ab; es bleiben also 5,95 Normalsäure für Natriumcarbonat (+ Hydrat). Man hat nun:

1. 5,95 × 0,053 = 0,3053 g Na_2CO_3,
2. 1,5 × 0,0071 = 0,0106 „ Na_2SO_4,
3. 1,8 × 0,00585 = 0,0105 „ $NaCl$,
4. 0,0225 × 0,609 = 0,0137 „ Na_2SO_4,

0,3401.

Es wird hier der Posten Nr. 2 (das Jod) sofort auf Sulfat berechnet, weil doch beim weiteren Arbeiten die niederen Oxydationsstufen des Schwefels großentheils in dieses übergehen. Der Posten Nr. 4 (das Bariumsulfat) wird, da er von 2 ccm erhalten ist, durch 2 getheilt und mit 0,609 multiplicirt, um von $BaSO_4$ auf das Na_2SO_4 zu gelangen.

Die hier gefundenen Zahlen geben also an, wie viele Bruchtheile eines Grammes an Carbonat, Chlorid und Sulfat die aus einem Cubikcentimeter der Lauge später zu erhaltende Soda enthalten wird, und wenn man sämmtliche Zahlen zusammenzählt, also die Gesammtsumme der festen Bestandtheile erfährt (oben = 0,3401), so kann man durch eine gewöhnliche Proportion die Procentigkeit dieser Soda berechnen, nämlich:

89,8 . . . . Na_2CO_3,
3,1 . . . . $NaCl$,
3,1 . . . . Na_2SO_4 von Na_2S herstammend,
4,0 . . . . Na_2SO_4 schon fertig in der Lauge enthalten,

100,0.

Ganz genau ist diese Berechnung freilich nicht, schon darum, weil die calcinirte (unraffinirte) Soda immer 1 bis 1,5 Proc. unlösliche Bestandtheile enthält; aber da auf der anderen Seite bei guter Carbonisirung der Laugen wenigstens ein Theil des Na_2S nicht, wie hier angenommen, in Na_2SO_4, sondern in Na_2CO_3 übergeht, so compensirt sich obiger Fehler so weit, daß man einen fast ganz zuverlässigen Anhaltspunkt für die Stärke der zu erwartenden Soda erhält.

Aus obigen Proben kann man nun folgende Schlüsse ziehen. Vor allem soll natürlich der alkalimetrische Titer der Lauge hoch genug sein. Wenn man viel Kochsalz findet, so liegt dies natürlich nicht an der Sodaarbeit, sondern an der Qualität des verwendeten Sulfats, und die Abhülfe muß bei diesem gesucht werden. Wenn man zu viel Jodlösung gebraucht hat, so wird es, bei Mitverwendung von „rother“ Schmelze, an dieser liegen; war aber solche nicht vor-

handen, so sind die Laugereikästen zu heiß gegangen, oder haben zu lange gestanden. Eine hohe Zahl für Bariumsulfat rührt fast immer von schlechter, verbrannter und „weicher“ Schmelze her, und geht meist mit hohem Jodverbrauch Hand in Hand. Hohe Kausticität deutet auf viel Kohle in der Schmelze und auf heißes Auslaugen.

Carbonisirte Laugen werden wie die Rohlaugen untersucht; außerdem bestimmt man darin schon gebildetes Bicarbonat. Hierzu versetzt man (Chem. Ind. 1881, S. 369) in einem 100 ccm-Kolben 20 ccm der Lauge, oder nach Umständen mehr, mit 10 ccm (auf völlige Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfendem!) Halbnormal-Ammoniak (= 8,5 g NH_3 im Liter) und einem Ueberschusse von Chlorbarium, füllt mit kaltem Wasser zur Marke auf, läßt in dem gut verschlossenen Kolben absetzen, gießt durch ein trockenes Filter, pipettirt 50 ccm des Filtrates heraus, und titrirt mit Normalsalzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel: $11\,(10-x)$ giebt dann die Menge der als Bicarbonat in der angewendeten Menge Lauge vorhandenen CO_2 in Milligrammen an. Wenn das Ammoniak nicht genau halbnormal ist, was ohnehin nicht auf die Länge zu erreichen ist, so muß man in obiger Formel statt der Zahl 11 eine entsprechende andere, die mg CO_2 pro Cubikcentimeter des Ammoniaks bezeichnende, und statt 10 die einer Menge von 5 ccm Normalsäure entsprechende Zahl von Cubikcentimeter des Ammoniaks einsetzen. Um die Bicarbonat-Kohlensäure mit der Gesammtkohlensäure zu vergleichen, kann man eine neue Probe der Lauge mit Normalsalzsäure in der Kälte mit Methylorange titriren; die dabei verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit 22, geben die Milligramme von als Monocarbonat vorhandener Kohlensäure an. Der letztere Posten, addirt zu dem vorigen, giebt die Gesammtkohlensäure.

Folgende Formel gestattet, die Menge von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ in einer beide enthaltenden Lösung oder Gemisch zu finden, wenn wir die Gesammtalkalinität, berechnet als Na_2O, bezeichnet mit a, und die Gesammtkohlensäure = b kennen. Dann ist vorhanden:

Na_2O im Zustande von $Na_2CO_3 = 2a - 1,409\,b$,
Na_2O „ „ „ $NaHCO_3$ = a weniger dem Obigen.

Am genauesten und zugleich am schnellsten wird CO_2 sowohl in den größten wie in den kleinsten Mengen durch die Methode von Lunge und Marchlewski (s. oben S. 97) bestimmt.

Bemerkenswerth ist es, daß nach den in meinem Laboratorium gemachten Versuchen der gesammte Trockenrückstand einer carbonisirten Sodalauge, trotz ihres Chlorid- und Sulfatgehaltes, mit genügender Genauigkeit nach dem specifischen Gewichte aus den S. 43 gegebenen Tabellen für Natriumcarbonat ermittelt werden kann. Das heißt: der dort für ein bestimmtes specifisches Gewicht gegebene Gehalt gilt bei den unreinen Laugen natürlich nicht für reines Natriumcarbonat, sondern für den gesammten Salzrückstand.

Analyse des Sodarückstandes.

Von diesem ist ein möglichst genaues Durchschnittsmuster zu ziehen, welches, vor Luft geschützt, aufbewahrt wird und von welchem recht schnell 50 g in feuchtem Zustande abgewogen werden. (Beim Trocknen an der Luft verändert sich die Zusammensetzung bedeutend durch Oxydation.) Man kann ohne erheblichen Fehler annehmen, daß feuchter Sodarückstand 40 Proc. Wasser enthält, wovon man sich natürlich durch besondere Bestimmung näher überzeugen kann.

Obige 50 g werden mit 490 ccm Wasser von 40° digerirt, was 500 ccm Flüssigkeit giebt.

1. Nutzbares Natron (Na_2CO_3 oder Na_2S). In 100 ccm der Flüssigkeit leitet man einen Strom gut gewaschener Kohlensäure, erhitzt zum Kochen, ergänzt das Volum wieder auf 100 ccm, gießt durch ein trockenes Filter und titrirt 50 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ N-Salzsäure, wovon jedes Cubikcentimeter 0,0031 Na_2O oder in diesem Falle 0,062 Proc. Na_2O in dem feuchten Rückstande anzeigt.

2. Gesammt-Natron (einschließlich der unlöslichen Natronsalze). Diese ziemlich umständliche Prüfung wird nur ausnahmsweise vorgenommen. Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porcellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab, erhitzt bis zur Vertreibung aller freien Schwefelsäure, setzt heißes Wasser zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Cylinder. Hier setzt man zur Neutralisirung eines etwaigen Rückstandes von Säure und zur Fällung von Magnesia etwas reine Kalkmilch zu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgießen der ersten, alkalihaltigen Wässer), füllt bis zur Marke, läßt absitzen, pipettirt 50 ccm der klaren Lösung ab, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, gießt die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtrates, fällt allen Baryt durch Einleiten von CO_2 und Kochen, filtrirt und titrirt das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jedes Cubikcentimeter derselben zeigt bei Anwendung obiger Menge von Substanz (mit Einrechnung von deren Volum) 1 Proc. Na_2O im Sodarückstande.

3. Gesammt- und oxydirbarer Schwefel. Man kocht 2 g des Rückstandes mit Salzsäure, filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt das Filtrat mit Soda nicht ganz vollständig, fällt mit Chlorbarium, filtrirt, wäscht und glüht das Bariumsulfat; hieraus berechnet man den als SO_3 vorhandenen Schwefel (a).

Eine andere Probe von 2 g des Rückstandes wird mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren; man muß überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtrirt man und bestimmt die SO_3 im Filtrat durch Chlorbarium; dies giebt den Gesammtschwefel (b). Die Differenz b—a bedeutet den oxydirbaren, also das theoretische Maximum des wiedergewinnbaren Schwefels im Sodarückstande.

Dreizehntes Capitel.

Darstellung von fertiger Soda aus den Laugen.

Verdampfen der Rohlauge.

Die Sodarohlauge wird stets durch Eindampfen concentrirt, entweder in der Weise, daß sie gerade so wie sie ist zur Trockniß gebracht wird, um dann durch Calciniren in ein Handelsproduct umgewandelt zu werden, oder so, daß man ihre festen Bestandtheile in mehrere Partien von ungleicher Qualität theilt. Im ersteren Falle bedient man sich gewöhnlich der Pfannen mit Oberfeuer, im zweiten Falle der Pfannen mit Unterfeuer; doch kommen auch Ausnahmen von der Regel vor.

Pfannen mit Oberfeuer.

Ueber die Construction der Pfannen mit Oberfeuer braucht hier nichts mehr gesagt zu werden, weil diese in verschiedenen Gestalten schon im Zusammenhang mit den Sodaöfen, durch deren Abhitze sie wohl jederzeit geheizt werden, abgebildet und beschrieben worden sind (vergl. namentlich S. 437 u. 458).

Es braucht hier also nur die Arbeit mit diesen Pfannen beschrieben zu werden. Vor Beginn der Arbeit müssen zuerst die Thüren angesetzt werden. Da diese auf den breiten Thürrahmen nicht durch Anpressen von Metall auf Metall dicht zu machen sind, und die gewöhnlichen Dichtungsmittel der heißen, zuweilen sehr kaustischen Lauge gegenüber nicht Stand halten, so wendet man zur Dichtung sehr fetten und dicht zusammengeschlagenen Kalkbrei oder Thonbrei an. Der erstere hält nicht so gut, wie der letztere; aber bei dem letzteren muß man sich ganz besonders hüten, daß kein Theil des beim Anziehen der Schraube herausgequetschten Thones, oder später beim Abnehmen der Thür, in das Salzfilter und mit dem Salze zur Calcinirung gelange; denn in diesem Falle entsteht eine ernstliche Verunreinigung der Soda durch rothgebrannten Ziegelthon.

Nach Ansetzen der Thüren füllt man die Pfanne mit geklärter Lauge aus dem Klärkasten, der also stets höher angebracht sein muß und überläßt nun ihren Inhalt der Einwirkung der Feuergase des Sodaofens. Diese bringen ihn bald zum Kochen und bewirken eine sehr lebhafte Verdampfung, indem die gebildeten Dämpfe stets sofort durch den Ofenzug weggeführt werden und dadurch die Wirkung der Flamme auf die Flüssigkeitsoberfläche nicht gehindert wird. Freilich gehen bei dem heftigen Kochen auch kleine Flüssigkeitstheilchen selbst mit durch den Zug verloren, und ihr Salzgehalt sammelt sich in Gestalt von Krusten und Staub in den Zügen an. Man kann jedoch diese Theilchen noch sammeln, wenn man den Klärkasten so anlegt, wie auf S. 516 u. 522 beschrieben, also durch die von der Pfanne abgehende Flamme von oben bestrichen, oder wenn man diese Flamme zum Carbonisiren der Laugen benutzt (S. 522). Auf der anderen Seite werden durch den Zug leicht Theilchen von der Beschickung des Sodaofens selbst, nament-

lich Sulfat, auch etwas Flugasche, mit in die Pfanne geführt und verunreinigen deren Inhalt.

Die Feuergase wirken theils nützlich, theils schädlich ein. Schädlich wirkt namentlich die schweflige Säure derselben, soweit diese nicht schon in dem Sodaofen selbst absorbirt worden ist. Aus später im Zusammenhange genauer anzuführenden Untersuchungen von Moorhouse würde hervorgehen, daß diese Verschlechterung nicht so bedeutend ist, als man gewöhnlich ohne Weiteres annimmt; daß sie nämlich der Soda nur 0,1 bis 0,2 Proc. Schwefel zuführt, wobei auch das mechanisch durch den Zug mit übergerissene Sulfat mit eingerechnet ist. Nach Hasenclever (Chem. Ind. 1878, S. 8) enthielten in einem sechsstündigen Versuche die Feuergase beim Eintritt in die Pfanne 0,0043 g SO_2 pro Liter, beim Austritt nur 0,0032 g. Nützlich wirkt die in weit größerer Menge vorhandene Kohlensäure, indem sie einen Theil des kaustischen Natrons und Schwefelnatriums in kohlensaures Salz verwandelt; doch ist diese Wirkung lange nicht so stark, als man gewöhnlich annimmt, wie man auch leicht verstehen wird, wenn man bedenkt, daß der entweichende Wasserdampf die directe Berührung der Feuergase mit der Flüssigkeit sehr vermindern muß. Man stellt zwar mit aus diesem Grunde gewöhnlich keine kaustische Soda aus den von offenen Pfannen fallenden „Rothlaugen" dar; doch hat der Verfasser selbst dieses in großem Maßstabe gethan, und die unten folgende Analyse von Rothlauge aus Pfannen mit Oberfeuer zeigt auch keinen Grund, warum dies nicht so sein sollte. Auch in Außig wird kaustische Soda aus Rothlaugen von Oberfeuerung dargestellt.

Weldon (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 9) schlägt den Verlust an Soda durch die schweflige Säure der Feuergase durchschnittlich auf 1 Proc. an und fand in einem bestimmten Falle 2 Proc. der Gesammtsoda auf diesem Wege verloren. Pratt (ebend. 1885, p. 169) glaubte durch viele Beobachtungen zu zeigen, daß folgende Verunreinigungen durch Zerstörung von nutzbarer Soda und Hineinführung von Sulfat aus dem Sodaofen 2c. stattfanden (berechnet auf 100 Na_2O):

	Nutzbares Alkali, zerstört Proc.	Sulfat, eingeführt Proc.
In der Verdampfungspfanne	0,43	3,22
Im Flammofen für carbonisirtes Sodasalz	0,116	0,267
Im Flammofen für kaustisches Mutterlaugensalz	0,192	0,44
	0,738	3,927

Hiernach würde doch die bessere Verdampfung in den Oberfeuerpfannen durch eine erhebliche Verunreinigung der Soda bezahlt werden. Naef (Polyt. Journ. 256, 513) hat es übrigens wahrscheinlich gemacht, daß Pratt's Untersuchungsmethode ungenau war, und seine Schätzungen der Verluste daher zu hoch sind.

Die Pfanne wird mit Flüssigkeit bis beinahe an das Winkeleisen gefüllt, welches ihren oberen Rand umgiebt, und dann öfters nachgefüllt, je nachdem man

einmal in 24 Stunden, oder etwa in 48 Stunden, ausziehen will. Ersteres ist vorzuziehen, und auch bei gutem Zuge leicht zu erreichen. Das Kochen tritt natürlich immer am stärksten an der dem Sodaofen zugekehrten Seite ein, und aus demselben Grunde wird an dieser Stelle auch das meiste Salz ausgeschieden, was stattfindet, sobald die Flüssigkeit sich hinreichend concentrirt hat. Die Arbeit in der Pfanne besteht nun darin, daß man von Zeit zu Zeit dieses sich an ihrer einen Seite bildende Salz durch die oberen freien Oeffnungen der Arbeitsthüren hindurch mit eisernen Krücken, deren Kopf 30 cm × 15 cm und deren Stiel 3,65 m lang und 25 mm dick ist, nach der anderen Seite hin schafft; namentlich aber auch mit der Krücke die sich oben bildenden Salzkrusten unter die Oberfläche der Flüssigkeit stößt, weil diese sonst alle Verdampfung hindern würden. Die Operation ist fertig, wenn das sich ausscheidende Salz bis ganz oben hin reicht, und somit der ganze Inhalt der Pfanne in einen mörtelartigen dicken Brei verwandelt ist. Man löst jetzt die Schrauben der Arbeitsthüren und wartet einige Minuten, bis die noch in der Pfanne zwischen dem Salze stehende Flüssigkeit durch die entstehende Fuge in das Salzfilter ausgelaufen ist; dann nimmt man die Thüren ganz ab und zieht den Salzbrei so schnell als möglich (ein Mann an jeder Arbeitsthür) heraus in das Filter. Die Thüren werden darauf möglichst schnell wieder angesetzt, um den Zug im Sodaofen nicht zu lange zu stören, und man fängt von Neuem an. Wo zwei parallele Pfannen vorhanden sind, vermeidet man jede Zugstörung, indem man diejenige, welche gerade ausgezogen wird, vom Zuge abschließt.

Die Menge des ausgezogenen Rohsalzes entspricht bei englischen Sodaöfen 2500 bis 3000 kg fertiger Soda; jedenfalls muß jeder Sodaofen so viel Lauge verdampfen, als die in ihm geschmolzene Rohsoda liefert.

Die Pfannen halten sich bei diesem Verfahren viele Jahre lang ohne Reparaturen, gesetzt, daß sie von Anfang an solid gemacht und daß bei der Einmauerung ihre Enden gut geschützt worden sind. Am wenigsten sollte der Boden leiden; aber an den Seiten setzen sich leicht sehr harte Salzkrusten an, welche unbedingt rechtzeitig entfernt werden müssen, um ein Verbrennen der Pfanne durch Ueberhitzung zu vermeiden. Um dies zu erleichtern, ist es sehr zweckmäßig, wie dies namentlich in Lancashire geschieht, in das Gewölbe am Pfannenrande an mehreren Stellen gußeiserne Büchsen einzusetzen, die für gewöhnlich mit einem Deckel verschlossen sind, durch welche man einen langen Meißel zum Losstemmen der Krusten einführen kann.

Das aus der Pfanne ausgezogene Rohsalz besteht wesentlich aus einfach gewässertem Natriumcarbonat, gemengt mit etwas Chlorid und Sulfat, und getränkt mit der Mutterlauge, welche von ihrer (von Schwefeleisen und organischen Substanzen herrührenden) Farbe auch r o t h e L a u g e genannt wird. Letztere enthält namentlich die Verunreinigungen der Lauge und ist sogar reicher an kaustischem als an kohlensaurem Natron. Eine vom Verfasser analysirte Probe einer rothen Lauge von einer mit Oberfeuer geheizten Pfanne enthielt folgende Bestandtheile:

Specif. Gew. 1,334		Gramm pro 1 Liter	Gew.-Proc.
Natron (Na_2O) als	$NaOH$	167,4	12,6
„ „	Na_2CO_3 . . .	40,3	3,0
„ „	Na_2S	15,5	1,2
„ „	$Na_2S_2O_3$ . . .	6,2	0,5
„ „	Na_2SO_4 . . .	3,0	0,2

(Chlornatrium war nicht bestimmt worden. Auch viele andere Analysen zeigten das Verhältniß zwischen dem als Hydroxyd und als Carbonat vorkommenden Natron ungefähr wie 4 : 1).

Man gewinnt natürlich um so mehr rothe Lauge, je länger man das Rohsalz abtropfen läßt, und da in der Zeit von einem Ziehen der Pfanne bis zum anderen dies nicht vollständig geschehen kann, so hat man noch besondere Rohsalzbehälter, in welche dasselbe aus den Salzfiltern geschafft wird und in denen es noch zwei oder drei Tage abtropfen muß, ehe es in den Calcinirofen kommt. Nur bei sehr vollständigem Abtropfen bekommt man später ein hinreichend reines Sodasalz. Da, wo man keine besondere Carbonisirungseinrichtung hat, wie dies bei Oberfeuer-Pfannen gewöhnlich, wenn auch nicht empfehlenswerth ist, und wo das Carbonisiren noch durch Calciniren mit Sägespänen bewirkt wird, mischt man diese schon mit in der Pfanne ein, weil sie dann das Abtropfen des Salzes wesentlich erleichtern; dieses Verfahren findet sich in fast allen Fabriken des Tyne-Districtes, aber nur ausnahmsweise in Lancashire, namentlich da, wo man Krystallsoda macht und nicht durch Gas carbonisirt (s. u.). Man wendet im Uebrigen daselbst sehr häufig die hier beschriebenen Pfannen und Salzfilter ebenfalls an.

Ein schön krystallisirtes, grobkörniges Rohsalz tropft natürlich viel besser ab, als feinkörniges oder gar schlammiges Salz, und giebt bessere Soda. Auch soll seine Farbe grauweiß, nicht dunkelgrau oder rothgelb sein, ersteres von unvollkommener Klärung, letzteres von Schwefeleisennatrium herrührend.

Wenn man ein besonders starkes Rohsalz haben will, so besprengt man dasselbe mit etwas Wasser zur Verdrängung der Mutterlauge; Centrifugiren des Salzes (zuerst von Gamble vorgeschlagen) oder Absaugen (Abnutschen) wirkt noch besser und wird jetzt oft angewendet.

Von Ralston (Patent vom 15. Nov. 1860; Wagner's Jahresb. f. 1861, S. 169) ist ein systematisches Decken des Rohsalzes mit einer reinen Sodalösung vorgeschlagen worden. Zuerst wird dadurch kaustisches Natron und Ferrocyannatrium, mit ganz wenig Kochsalz und Glaubersalz, ausgezogen, bei fortgesetztem Waschen aber auch das Kochsalz und wenn dieses größtentheils entfernt ist, das Glaubersalz. Ralston schlug dazu eiserne Behälter mit eingehängten durchlöcherten Kästen zur Aufnahme des Sodasalzes vor; eine Lösung von reiner Soda sollte in systematischer Weise, wie bei der gewöhnlichen Sodalaugerei, durchgeleitet werden. Dieses wird wohl kaum im Großen angewendet, dagegen ist dies allerdings der Fall mit einem zweiten, ebenfalls von Ralston vorgeschlagenen Mittel, um die Mutterlauge ganz zu entfernen und das Sodasalz hochgrädiger zu machen, nämlich dies, das Rohsalz in einem eisernen Kasten mit etwas Dampf zu be-

handeln. Dabei nimmt es um mehrere Grade zu. Auch bei ausgesoggten Salzen aus Unterfeuer-Pfannen wird dieses Verstärkungsmittel nöthigenfalls angewendet.

Die rothe Mutterlauge von Oberfeuer-Pfannen wird, wenigstens in England, in der Regel nicht zur Fabrikation von kaustischer Soda benutzt, obwohl nach dem Obengesagten dafür kein hinreichender Grund vorhanden ist, sondern sie wird daselbst stets in die Abdampfpfannen zurückgepumpt und mit dem nächsten Sud concentrirt. Man kann jedoch zweckmäßig so verfahren, daß man nicht jede Pfanne mit ihrer eigenen Mutterlauge beschickt, sondern bei mehreren Oefen einige der Pfannen davon freihält und sämmtliche Rothlauge in den anderen concentrirt. Dadurch wird man z. B. statt einer Durchschnittsstärke von 88 bis 89 deutschen Graden (was bei Handöfen in England schon als ziemlich gut betrachtet wird) zwei Qualitäten bekommen: eine solche von 91 bis 92 Grad oder selbst mehr, und eine andere, viel unreinere von etwa 82 bis 84 Grad. Bei den Cylinderöfen wird diese Trennung regelmäßig vorgenommen (s. oben S. 458), und man erhält dabei die stärkere Soda bis 96 Proc. oder selbst 97 Proc. Na_2CO_3.

Da immer etwas feines Salz mit durch die Löcher des Salzfilters geht (welche man etwa 1 bis $1^1/_2$ mm weit nimmt), und dieses sich als Schlamm unter dem Doppelboden sammelt, so muß man darauf sehen, daß der Raum unter dem letzteren nicht ganz mit Schlamm angefüllt wird; denn sonst kann die Mutterlauge nicht mehr abfließen, und die unteren Schichten des Rohsalzes bleiben damit getränkt und natürlich sehr unrein. Von Zeit zu Zeit muß man sich also der freilich sehr unangenehmen Arbeit unterziehen, die Siebplatten aufzuheben und den kaustischen Schlamm darunter auszuräumen. Er wird meist für sich zu einem sehr geringen Sodasalze calcinirt, zuweilen auch auf die Auslaugekästen mit aufgegeben, die er aber sehr verschmiert; am besten läßt man ihn geradezu wieder durch die Schmelzöfen gehen, indem man ein wenig davon auf einmal jeder Beschickung beimischt.

Eine andere Art des Arbeitens mit Oberfeuer-Pfannen ist in einigen Fabriken in Lancashire gebräuchlich, nämlich das Soggen (fishing). Die Pfannen haben in diesem Falle nicht rechtwinkelig vorspringende, vorn ganz offene Hälse (Taschen, pockets), wie die früheren Zeichnungen es angeben, sondern schief vorspringende Hälse, wie sie Fig. 214 (a. f. S.) von oben gesehen, Fig. 215 im Durchschnitt zeigt. Thüren sind also hier nicht nöthig; die Flüssigkeit kann auch so nicht herauslaufen; das sich ansammelnde Salz wird aber fortwährend nach den „Taschen“ zu gezogen, deren obere Oeffnung vor dem Pfannengewölbe vorragt, und freies Arbeiten darin gestattet. Der Arbeiter taucht eine große, flach gebogene Schaufel mit vielen feinen Löchern darin, deren Kopf in Fig. 216 u. 217 abgebildet ist, hinein, schöpft damit das Salz aus, läßt es ein wenig abtropfen und schleudert es mit einer geschickten Bewegung auf eine hinter ihm etwas über Kopfhöhe angebrachte Bühne, von wo das Abtropfende wieder in die Pfanne zurückläuft. Wie man sich denken kann, wird leicht Salz und Flüssigkeit verschüttet, und das Verfahren macht keinen sehr reinlichen Eindruck.

Man kann natürlich auch hier die oben abgebildeten und beschriebenen Salzfilter in Form von versenkten Kästen mit falschen Siebböden vor den Pfannen

anwenden, und dies geschieht auch da, wo man die eben beschriebenen Pfannen zum Concentriren der Lösung von schon calcinirtem Sodasalz, bei der Fabrikation von raffinirter Soda, braucht; man thut dies nämlich häufig zu dem Zwecke, um

Fig. 214. Fig. 215.

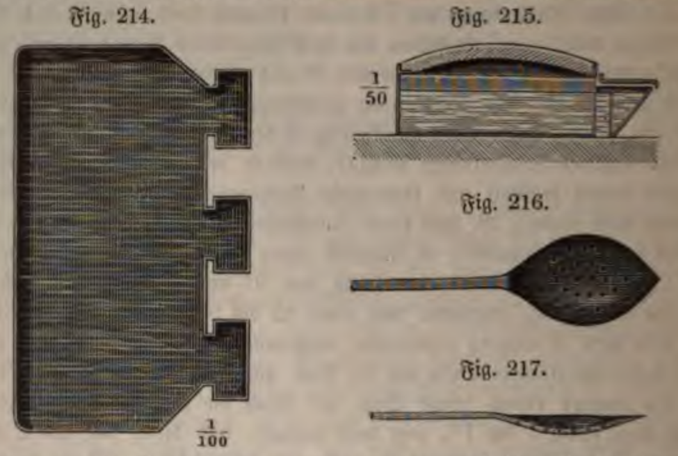


Fig. 216.

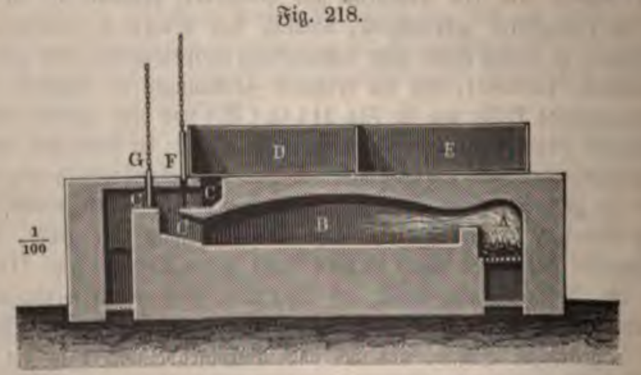
Fig. 217.

das bei den gewöhnlichen Oberfeuer-Pfannen unvermeidliche Verschmieren der Thürhälse mit Kalk oder Thon und die dadurch sehr leicht mögliche Verunreinigung der raffinirten Soda zu vermeiden.

Marseiller Ofen (Kaustisches Sodasalz).

Eine andere Art des Verdampfens mit Oberfeuer ist die in Frankreich sehr übliche in den Marseiller Oefen, Fig. 218; man erhält darin das sogenannte kaustische Sodasalz (sels de soude caustiques). Für carbonisirte Lauge ist dieser Ofen auch in Frankreich nicht gebräuchlich. Jeder Ofen hat dabei zwei Pfannen

Fig. 218.



D und *E*, welche unter einander communiciren und durch das Feuer des Ofens *ABC* mit erwärmt werden. Sie werden mit schon geklärter Lauge gefüllt und diese darin concentrirt, bis sie 33 bis 34° B. (= 30 bis 38° D.) (heiß ge-

messen) zeigt; darauf wird sie in das Innere des Ofens abgelassen. Die Sohle des Ofens besteht entweder aus Ziegeln oder aus Gußeisen. Im ersten Falle muß sie mit einer dicken Schicht schon getrockneten Sodasalzes bedeckt sein; im zweiten wendet man, da eine einzelne Platte leicht springen würde, kleine Gußeisenquadern an, welche so dicht als möglich an einander geschoben werden. (Dies ist in Frankreich kaum üblich.) Die Flamme kann durch den Fuchs *C* entweder nach dem Zuge *C'* geleitet werden, welcher direct nach dem Kamin führt, oder nach dem Zuge *C''*, welcher die Pfannen *D* und *E* heizt; die Schieber *G* und *F* ermöglichen es, das eine oder andere zu thun. Ehe man die Lauge einfließen läßt, muß man dafür sorgen, daß der Ofen sehr heiß wird; man läßt deshalb das Feuer direct nach *C'* gehen; wenn jetzt die Lauge einfließt, so verdampft sie sehr schnell und die Sohle ist bald mit einem halbflüssigen Teig oder Brei bedeckt. Von jetzt an rührt der Arbeiter das Feuer so wenig wie möglich an, um daß Wegreißen von Flugasche zu hindern, die Hitze zu vermindern und eine klare und oxydirende Flamme zu haben; er schließt das Register *G* und öffnet *F*, so daß die Flamme unter den Pfannen circulirt. Die teigige Masse auf der Ofensohle bedeckt sich bald mit einer röthlichen Kruste, welche der Arbeiter mit einem eisernen Krähl zerbricht und durchharkt; er erneuert so die Oberflächen und erleichtert die Oxydation der organischen Substanzen, sowie des Schwefeleisennatriums. Sobald die Masse hart wird, ersetzt man den Krähl durch eine Krücke und häuft die ganze Masse an einer von dem Feuer entfernten Stelle auf. Die Temperatur soll jetzt den Schmelzpunkt des Bleies nicht übersteigen, und man muß Sorge tragen, daß das Salz nicht zum Schmelzen komme. Der Arbeiter zerdrückt und granulirt nun das Sodasalz so gut wie möglich; dieses wird inzwischen ganz weiß, und wenn die Operation beendet ist, so zieht man das Salz in eisenblechene Wagen aus und wirft es nach dem Erkalten durch ein eisernes Sieb oder Rost mit ziemlich großen Maschen (15 bis 20 mm Oeffnung); was darauf zurückbleibt, wird zerschlagen oder auf gußeisernen Mühlen gemahlen. Obwohl das auf diese Weise gewonnene Sodasalz sehr kaustisch ist und bei einer totalen Alkalinität von 82° Decr. (= 88,7 Proc. Na_2CO_3) oft 16° Kausticität hat (entsprechend mehr als 17 Proc. Na_2CO_3), so soll es doch bei guter Arbeit und guten Laugen an feuchter Luft nicht gelb und noch weniger schwarz werden.

Obige Beschreibung der Arbeit im Marseiller Ofen ist aus Wurtz, Dictionnaire de Chimie II, 1586 (von E. Kopp); ich habe sie bei persönlichen Besuchen in französischen Fabriken durchaus bestätigt gefunden. Theils nach eigenen Beobachtungen, theils nach mir auf Privatwegen freundlichst zugekommenen Mittheilungen habe ich noch folgende Zusätze zu machen.

Um kaustisches Salz zu machen, macht man Schmelzoperationen mit 540 kg Sulfat und entsprechender Kreide und Kohle; die Schmelze wird in zwei Broden ausgezogen. Man laugt sie bei 40° aus, wobei die Gefäße nur an der Oberfläche mit Dampf erhitzt werden; die Lauge muß zwei bis drei Tage ruhen und wird ganz klar in die Pfannen abgezogen. Sie soll nur hell strohgelb sein und beim Erkalten weder grün noch braun werden; mit Kochsalz versetzt, soll kein Niederschlag von Schwefeleisen fallen. Wenn eine Probe solchen zeigt, so kann dem Uebelstande durch Zusatz von etwas Sulfat abgeholfen werden; zwar

wird dadurch die Grädigkeit der Soda etwas herabgemindert, aber das Eisensulfür wird gefällt, und die Soda wird schwer schmelzbar. Die Lauge darf höchstens 1 bis 1,3 Proc. Na_2S auf 100 Thle. trockenes Sodasalz enthalten. Es ist sehr darauf zu achten, daß sie in der Vorwärmpfanne nicht zum Sieden kommt und überhaupt nicht lange Zeit darin bleibt, weil sie sonst Eisen auflöst. Folgendes ist die Zusammensetzung einer Lauge, welche schönes weißes Salz von 86° Decr., wovon 17° kaustisch, ergab:

	Im Liter g	Procent der Trockensubstanz
Na_2CO_3	155,75	68,20
$NaOH$	41,10	18,00
Na_2SO_4	15,71	6,88
Na_2S	4,45	1,45
$Na_2S_2O_3$	0,07	0,03
$NaCl$	7,20	3,16
Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 ꝛc.	4,12	1,80

Man läßt am besten nur genug Lauge in den Ofen fließen, um vier Operationen von je 300 kg Sodasalz in 24 Stunden zu machen; bei sehr guten Arbeitern kann man bis 500 kg gehen. In anderen Fabriken macht man nur drei Operationen täglich. Die Oefen sind ganz wie oben beschrieben eingerichtet; an jedem arbeiten zwei Mann. Wenn der Ofen und der Feuerherd beschickt worden sind, öffnet man die Register ganz voll, direct nach dem Kamin. Die Kohlen werden etwas mit Wasser besprengt. Nach $1^1/_2$ Stunden werden wieder Kohlen aufgegeben, vorher aber die Register so gestellt, daß die Flamme nur unter die Pfannen, nicht in den Ofen geht; darauf wird das schon an den Rändern und am Boden des Ofens angesammelte Salz losgemacht, nach hinten gestoßen und die Arbeitsthür wieder geschlossen. Jetzt läßt man die Flamme wieder durch den Ofen gehen. Nach 20 Minuten fängt die Lauge an, auf der Oberfläche zu erstarren; man stößt die Kruste mit der Krücke hinunter, schließt den Ofen wieder und wiederholt dieselbe Behandlung nach 10 Minuten; jetzt ist die Flüssigkeit größtentheils verdampft. Man schließt den Ofen wieder, und da jetzt das Feuer weniger Rauch giebt, so verringert man den Zug ein wenig und thut dies überhaupt nach jeder Bearbeitung, bis endlich das Register den Fuchs bis auf 10 cm Oeffnung verschließt. Man operirt noch zweimal mit der Krücke, und erst zwei Stunden 10 Minuten bis zwei Stunden 20 Minuten nach Beschickung des Ofens mit frischer Lauge fängt man an, das Salz mit dem Spatel vom Boden und den Seiten loszumachen, worauf man mit der Krücke die Klumpen zerschlägt. Man schließt die Ofenthür und läßt das Feuer $^1/_4$ Stunde wirken, ehe man das Salz bearbeitet Anfangs braucht man eine „Halbmond“ genannte, ziemlich starke Krücke, um die feuchte und schwere Masse zerdrücken zu können. Man bringt sie nach vorn und in die Nähe der Feuerbrücke und zertheilt sie dabei etwas; die Ofenthür wird wieder geschlossen und der hintere Theil der Ofensohle trocken gelassen. Jetzt (etwa $2^3/_4$ Stunden nach Anfang der Arbeit) fängt die Entschwefelung an. Man gebraucht dazu ein Spatel, ähnlich dem ersten, dessen

gekrümmter Theil aber länger und leichter ist. Damit breitet man das Salz auf der Ofensohle aus und wendet es um, indem man es von vorn nach hinten schafft und die Oberflächen fortwährend erneuert.

Wenn man etwas Hitze braucht, um die weniger fertigen Stellen auf höhere Temperatur zu bringen, so schließt man die Ofenthür zwei bis drei Minuten; aber das Feuer darf nach der zweiten Aufgabe von Kohlen (s. oben) nicht mehr berührt werden. Damit es gut fortbrennt, muß man recht fette Steinkohlen nehmen; am besten bewähren sich die mit Pech gemachten Briquettes, welche eine lang andauernde Hitze geben und dabei gar kein Schüren verlangen. Man braucht etwa 80 kg gute Kohlen auf 100 kg Sodasalz.

Nach etwa dreistündiger Arbeit ist die Entschwefelung beendigt: ob dies der Fall ist, versucht der Arbeiter mittelst einer alkalischen Bleilösung, welche die Soda nicht bräunen darf. Die Operation ist um so schwieriger, je mehr unzersetztes Chlornatrium und je mehr Aetznatron in der Masse ist; dieselbe wird dadurch leichter schmelzbar; die geschmolzenen Theile umhüllen die ungeschmolzenen und schützen sie vor der Wirkung der Feuerluft. Das Salz wird ausgezogen, erkalten gelassen und durchgesiebt (s. oben).

Die Operation dauert im Ganzen etwa sechs Stunden für Posten von 600 kg oder 12 Stunden für solche von 1200 kg. Man macht deshalb kleinere Posten, die sich besser durcharbeiten lassen; Arbeitslohn und Kostenverbrauch sind ja die gleichen. Ein guter Arbeiter kann sogar 1500 bis 1600 kg pro Schicht machen.

Die Temperatur des Ofens ist ungefähr die des schmelzenden Bleies, nur bei der Entschwefelung etwas höher, darf aber nie bis zum Schmelzen des Salzes gehen.

Zu Obigem seien aus der französischen Ausgabe meines Werkes (3, 2, ff.) folgende von Naville aus dessen Praxis stammende Zusätze gemacht. Die Sohle des Marseiller Ofens ist eine an beiden Enden abgestumpfte Ellipse, 3 m breit in der Mitte und 1,40 m an den Enden, 4,50 m lang; Höhe der geraden Seitenmauern bis zum Gewölbeanfang 80 cm, Höhe der Feuerbrücke über dem Arbeitsherd 70 cm, über dem Feuerrost 1,15 m, Dicke der Feuerbrücke 75 cm; Fuchsbrücke ebenso. Es ist nur eine Arbeitsöffnung vorhanden. Das Gewölbe setzt sich (abweichend von der Fig. 218) regelmäßig über die Feuer- und Fuchsbrücke fort. Der Rost ist 1,70 lang und 0,60 m breit. Die Pfannen stehen nicht, wie in der Zeichnung, direct auf dem Ofengewölbe, sondern sind von demselben durch einen Zugcanal mit kleinen Scheidemauern getrennt; am besten stellt man sie überhaupt hinter den Ofen. Ein Ofen von den angeführten Abmessungen setzt in 24 Stunden 1000 bis 1200 kg Sodasalz durch; man trifft aber auch kleinere Oefen an. Wenn die Pfannen, wie gewöhnlich, die ganze Verdampfung besorgen sollen, so müssen sie eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 mal so große Verdampfungsfläche wie die Ofensohle haben.

In allen Fällen ist die Feuerung so eingerichtet, daß man die Gase entweder aus dem Ofen direct in den Kamin oder aber unter die Pfannen gehen lassen kann; zuweilen auch (wie in der Zeichnung) so, daß man die Pfanne vom Feuerherde, statt über den Arbeitsherd, direct unter die Pfanne gehen lassen kann,

wozu man einen Schieber von Chamotte haben muß. Der Zweck dieser Einrichtung ist der, während der Beschickung des Feuerherdes mit frischer Kohle eine Verunreinigung der Masse im Ofen durch Kohlenstaub zu vermeiden.

Um weißes kaustisches Salz zu erhalten, muß man die Rohsoda mit Ueberschuß an kohlensaurem Kalk schmelzen; eine gute Mischung dafür ist: 100 Sulfat, 102 Kalkstein mit 3 bis 4 Wasser, 38 bis 45 Kohle, je nach deren Qualität. Manche Fabriken verwenden weniger Kalkstein zu der Mischung, setzen aber einige Procent Aetzkalk beim Auslaugen zu, oder noch besser 1 bis 2 kg Kalkhydrat auf 100 Liter Lauge in den Klärkästen. Eine Entschwefelung der Lauge mit Metallsalzen wird in der Regel für den vorliegenden Zweck nicht vorgenommen.

Die Laugen sollen in den Pfannen schnell, aber nicht beim Siedepunkte verdampft werden; gekochte Laugen geben nie so schönes kaustisches Salz, vielleicht weil dann zu viel Schwefeleisen in Auflösung (oder in Suspension) geht. Jedenfalls muß man diese vorher klären, was sonst nicht nöthig ist. Als Anzeichen für genügende Stärke der Lauge dient nicht das Aräometer, sondern eine Salzhaut. Schwächere Lauge darf man nie (wie die Arbeiter zur Beschleunigung gern thun) in den Ofen einlassen, da diese die Salzschicht auf der Sohle auflöst und in das Mauerwerk eindringt. Auch darf man nie Laugen in einen zu kalten Ofen einlassen.

Man läßt in den Pfannen jedenfalls immer eine 20 bis 25 cm tiefe Laugenschicht stehen, da diese unterste Schicht trübe ist, und man damit gelbes Sodasalz bekommt, der Schlamm wird etwa einmal wöchentlich ausgeräumt und die Pfannen öfters von Krusten befreit.

Auch der Ofen muß von Zeit zu Zeit (alle ein bis zwei Wochen) von den sich stark ansammelnden Krusten befreit werden. Dies geschieht dadurch, daß man ihn stark erhitzt, bis die der Feuerbrücke nächsten Theile der Krusten erweichen, worauf der Arbeiter sie mit der Krücke in Stücken losbricht und auszieht, ehe sie wieder zusammenschmelzen kann. Von Zeit zu Zeit schließt er die Arbeitsthür, um den Ofen wieder heißer werden zu lassen. Am spätesten werden die Krusten in der Mitte lose. Diese Arbeit ist lang und schwierig, namentlich auch für das Mauerwerk schädlich. Sie dauert sechs Stunden, worauf man sechs Stunden abkühlen läßt, ehe man die Arbeit wieder beginnt. Man bekommt etwa 800 bis 1600 kg Krusten, die man am einfachsten wieder durch die Auslaugekästen hindurchgehen läßt. Die ersten zwei oder drei Posten nach dieser Arbeit sind nicht ganz so gut, und die Lauge dringt eher in die Ofensohle ein.

Der Verbrauch an Kohlen für das Eindampfen und Calciniren im Marseiller Ofen beträgt eher weniger als 100 Thle. auf 100 Thle. Sodasalz, falls das gesammte Eindampfen durch das Ofenfeuer bewirkt wird; bei besonders gefeuerten Pfannen und schlechter Kohle kann er auf 130 bis 140 Thle. steigen. An Arbeitslohn bezahlte man in den 70er Jahren pro 100 kg Soda 45 bis 55 Centimes, wofür der Arbeiter auch die Reinigung des Ofens von den Krusten übernehmen muß. Da ein mäßig geschickter Arbeiter täglich 1200 kg, ein geschickter aber bis 1600 kg Sodasalz in 12 Stunden fertig bringt, so ist Obiges ein sehr guter Lohn. Für 100 kg kaustisches Sodasalz braucht man im Mittel 247 kg Rohsoda.

Man kann das kaustische Sodasalz auf 87° Decr. = 94 Proc. Na_2CO_3 bringen, kommt aber meist nicht so hoch. Verkauft wird es als „80 bis 85 grädiges“, d. i. äquivalent mit 86½ bis 92 Proc. Na_2CO_3; in Wirklichkeit hat es wohl immer nur 80° Decr. (= 86½ deutsche Grad), und wird auf diesen Titer durch Beimischung von getrocknetem Kochsalz reducirt.

Folgendes sind Analysen von französischen kaustischen Sodasalzen, von Naville aus Handelsproducten angestellt.

	Plan d'Aren		Rassuen	Thann	Saint Gobain		Salindres
	a	b			Chauny	S. Fons	
Grade Decroizilles .	83,50	80,25	83,50	82,10	80,00	82,40	80,25
Grade, kaustische . . .	24,00	22,25	12,25	10,00	21,50	17,60	17,75
Na_2CO_3	63,06	61,04	72,81	77,55	62,93	70,43	67,30
$NaOH$	19,59	18,26	10,00	8,16	17,55	14,36	14,48
Na_2SO_3	0,06	0,06	0,08	0,08	0,03	0,01	0,04
Na_2SO_4	8,12	7,97	12,15	9,55	6,16	7,71	8,16
$NaCl$	4,70	8,11	2,17	3,10	10,12	4,88	6,84
$Al_2O_3, 3Na_2O$ . .	1,32	1,06	0,88	0,05	Spur	0,07	0,95
Na_2SiO_3	0,21	—	0,03	0,11	0,28	0,01	0,15
Fe_2O_3	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02
Unlösliches	0,08	0,10	0,21	0,05	0,10	0,25	0,22
Wasser und Verlust .	2,83	2,76	1,65	1,34	2,81	2,21	1,84
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das kaustische Sodasalz wird in Frankreich vorzugsweise zum Waschen von Leibwäsche gebraucht, wozu es vollkommen weiß und möglichst eisenfrei sein soll; eine geringere Qualität zur Darstellung von Eau de Javel. Die Fabrikation der ganz analogen „caustic soda-ash“ in England wird weiter unten beschrieben werden.

Pfannen mit Unterfeuer.

Die Pfannen mit Unterfeuer sind weit verbreiteter als diejenigen mit Oberfeuer in Frankreich und Deutschland und finden sich auch in vielen englischen Fabriken vor, namentlich in denjenigen, welche kaustische Soda machen; am Tyne jedoch sind alle Fabriken mit oberschlächtigen Pfannen versehen, und auch in den Lancashirer Fabriken findet man viele derselben; namentlich sind die Cylinderöfen wohl meist mit Oberfeuer-Pfannen versehen. Die Verdampfung mit Unterfeuer hat den Nachtheil gegenüber dem Oberfeuer, daß die Pfannen weit mehr leiden, daß man mehr Arbeit hat, und daß die Wärme weniger vollständig ausgenutzt wird (vgl. S. 463); dagegen hat sie den Vortheil, daß die Laugen weniger verunreinigt werden, und daß man namentlich auch die einzelnen Producte der Verdampfung systematischer von einander trennen kann. Letzteres geht

übrigens auch bei Oberfeuer gut an, obwohl es nicht so regelmäßig ausgeübt wird. Allerdings ist es leichter, bei Unterpfannen schöne weiße Soda zu machen, als mit Oberfeuer. Die gewöhnliche englische Soda ist viel schlechter in der Farbe, aber einige wenige englische, ausschließlich mit Oberfeuer und sogar mit rotirenden Oefen arbeitende, sowie andere deutsche und französche Fabriken mit ähnlicher Arbeitsweise erzielen ebenfalls eine so gute weiße Soda, als die mit Unterfeuer arbeitenden Fabriken; es ist also doch schließlich eine Sache sorgfältiger Arbeit.

Als Verdampfpfannen für Unterfeuer benutzt man namentlich in Deutschland Pfannen mit flachem Boden von ganz ähnlichem Bau wie die beim Versieden des Salzes dienenden, z. B. 7 bis 10 m lang, $2^1/_2$ bis 3 m breit und etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ m tief. In der einen Längsseite der Pfannen, welche den Feuerungen gegenüber liegt, ist hin und wieder eine Rinne am Boden angebracht, welche dazu dient, das Herausnehmen des ausgeschiedenen Rohsalzes zu erleichtern (s. Fig. 219); in anderen Fällen findet man eine centrale Rinne (Fig. 220); diese Vorrichtung leitet schon zu den Bootpfannen über, kommt diesen aber an Zweckmäßigkeit nicht gleich.

Fig. 219.

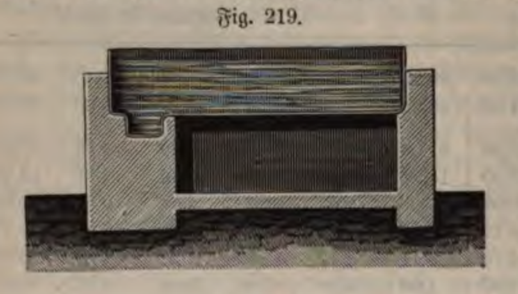
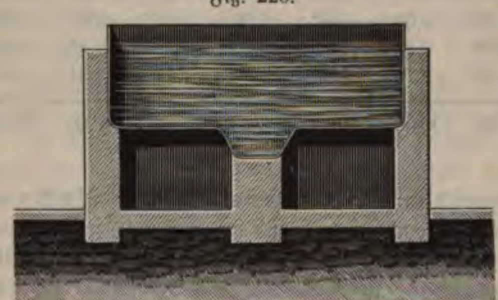


Fig. 220.



Die Pfannen haben übrigens in der Mehrzahl der Fabriken ganz ebene Böden; sie werden in ganz ähnlicher Weise wie Salzpfannen gefeuert, entweder durch besondere Feuerherde, oder durch die Abhitze eines Sodaofens; man kann dabei selbstredend alles Raffinement anwenden, das man bei Salzpfannen in Bezug auf zweckmäßige Rostconstruction, Anlage der Züge 2c. ersonnen hat. Wie diese, haben sie auch zuweilen einen Brodem-Fang, welcher freilich beim Arbeiten darin sehr hinderlich ist.

Häufig wird deshalb der Brodem-Fang ganz weggelassen; besser ist es, einen solchen in etwa 0,6 m Entfernung von dem Pfannenrande anzubringen, welcher nur $^1/_4$ bis $^1/_6$ der Pfannenoberfläche einnimmt; wenn man ihn mit einem möglichst hohen (hölzernen) Schlot versieht, so verrichtet er seinen Dienst, die Dunstwolken abzusaugen, fast ganz vollkommen und hindert dabei die Arbeit in der Pfanne wenig oder gar nicht.

Das sich bei der Verdampfung ausscheidende Salz legt sich hier naturgemäß meist am Boden fest, und zwar mehr um die Ränder herum, weil diese nicht

direct vom Feuer bestrichen werden, und das Kochen dort nicht so heftig ist. Das Salz würde nun sehr bald am Pfannenboden festbrennen, und dieser würde von dem Feuer in kürzester Zeit zerstört werden, wenn man nicht beständig mit scharfen Eisen das Salz von ihm losstieße und nach den weniger heißen Stellen schaffte. Die in Fig. 219 abgebildete Seitenrinne ist sehr unzweckmäßig angelegt, weil sie dem Salze erst gerade Gelegenheit giebt, sich darin festzubacken, und man fortwährend darin herumarbeiten muß, um dies zu hindern. Besser ist schon die Rinne in Fig. 220, welche dem directen Feuer nicht ausgesetzt ist; doch ist eine solche Rinne wieder schwerer zugänglich und überhaupt sind sie stets erstens viel zu klein, und zweitens durch die dabei nöthige Anwendung von Winkeleisen und zahlreichen Nieten höchst verwundbare Punkte, was Zerstörbarkeit durch das Feuer und Lecken betrifft. Uebrigens läßt sich der Boden nur dann von Salz freihalten, wenn alle Nieten vollständig versenkte Köpfe haben, damit das Werkzeug nicht daran anstößt. Dies ist hier sehr viel wichtiger, als bei den Pfannen mit Oberfeuer (vgl. S. 437).

Man arbeitet bei diesen Pfannen so, daß man das sich abscheidende Salz immer mit einer Krücke nach der Rinne zu zieht, und so oft diese voll ist, das Salz mit einer ihr entsprechend gebogenen, siebartig durchlöcherten Schaufel vorsichtig ausschöpft, und in einen Trichter wirft, aus dem die Mutterlauge immer wieder in die Pfanne zurückläuft. Wenn die Pfanne halb leer geworden ist, läßt man Lauge nachlaufen. Gewöhnlich füllt man in 24 Stunden die Pfanne zweimal und schöpft viermal Salz aus. Man setzt den Zusatz von Lauge und das Eindampfen fort, bis die Mutterlauge das sich ausscheidende Salz zu sehr verunreinigt; je nach der Reinheit der Rohlaugen kann dies 8 bis 24 Tage lang dauern. Man verarbeitet die dann bleibende Mutterlauge besonders, in ähnlicher Weise wie man es für kaustische Soda thut.

Wenn man nicht die sich an der Oberfläche der Lauge bildende Kruste fortwährend zerschlägt, was sehr viel Arbeit macht, so geht die Verdampfung sehr langsam von statten; mechanische Hülfsmittel sind deshalb hier am Platze, wie sie bei Thelen's Pfanne angebracht sind (s. unten).

Auch sollte es wohl möglich sein, in die Rinnen ein ihnen entsprechend gebogenes Sieb einzulegen, welches sich mit Salz füllen würde, statt daß dieses den Pfannenboden selbst berührte, und welches von Zeit zu Zeit an Ketten aufgehoben und entleert würde. Eine ähnliche Einrichtung habe ich in meinem Werke über Steinkohlentheer und Ammoniak (3. Aufl. 1888), S. 524, für Ammoniumsulfat angegeben.

Viele Vorzüge vor den flachen oder mit Rinnen versehenen Pfannen haben die von Gamble erfundenen Bootpfannen, welche ihres kielförmig gebogenen Bodens wegen so genannt werden. Der Zweck derselben ist der, das Salz sich sämmtlich auf diesem Boden sammeln zu lassen, welcher vom Feuer gar nicht berührt wird, also auch durch das Salz nicht beschädigt werden kann. Dieser Zweck wird durch die Gestalt, welche den Pfannen gegeben ist, ungemein viel besser erreicht, als durch die Pfannen mit centraler Rinne (Fig. 220). An den schiefen Wänden der Pfanne gleitet nämlich das Salz von selbst hinunter und wird auch ohnehin beim Kochen naturgemäß von vornherein mehr in dem weniger

stark kochenden Mitteltheil abgelagert. Endlich ist auch die Construction der Pfannen eine solche, daß die bei den Rinnen hervorgehobenen Uebelstände durch

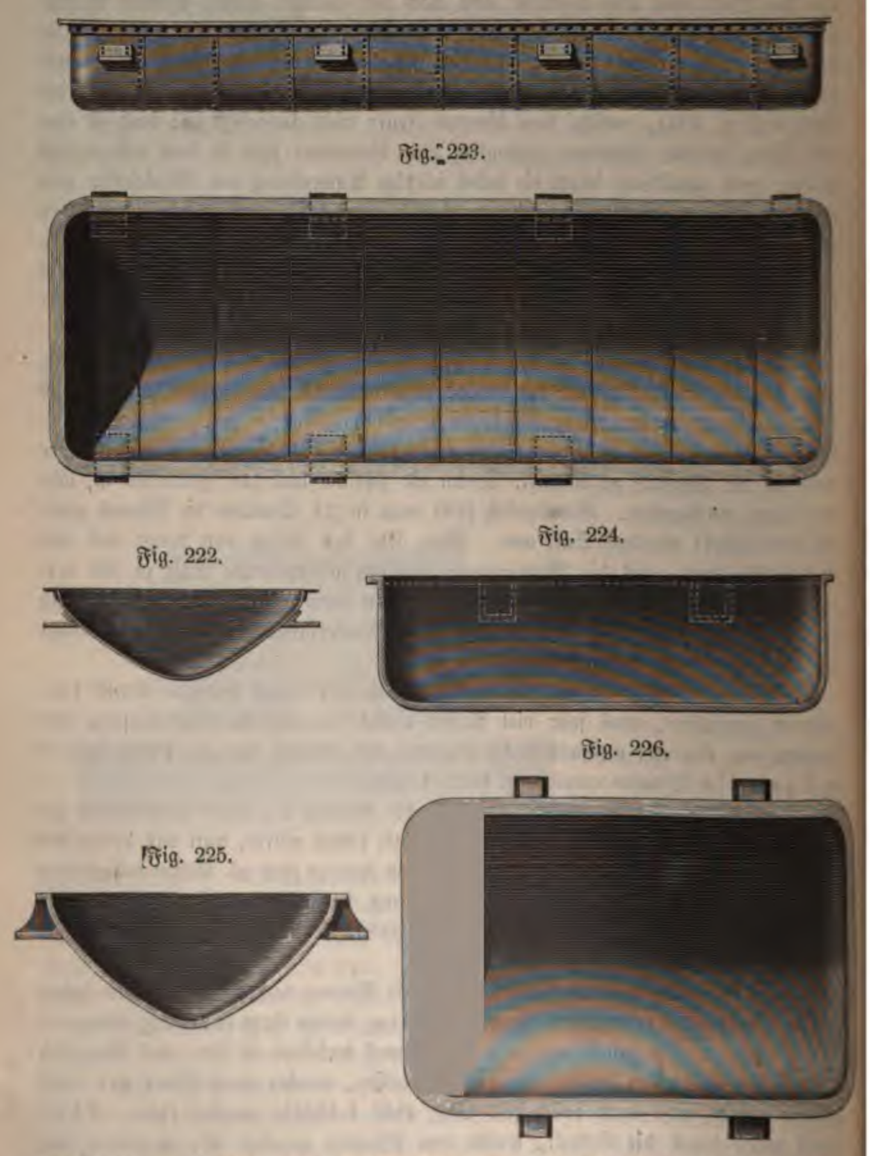


Fig. 221.

Fig. 223.

Fig. 222.

Fig. 224.

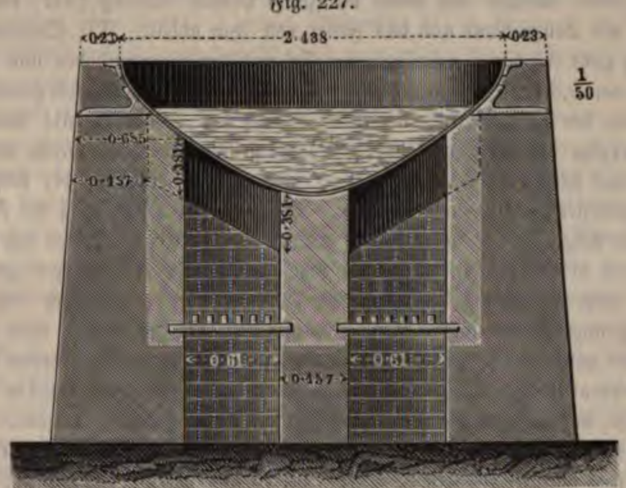
Fig. 226.

Fig. 225.

Winkeleisen und Nieten ganz wegfallen. Es ist merkwürdig, daß trotz der großen Vorzüge der Bootpfannen vor denjenigen mit flachen Böden, welchen irgend welche Nachtheile durchaus nicht entgegenzustehen scheinen, und trotzdem sie in

ganz England die allein üblichen für Unterfeuer sind, man in Deutschland lange Zeit an den flachbodigen Pfannen festgehalten hat. Der einzige verständliche Grund davon ist der, daß die letzteren leichter zu construiren und zu repariren sind, als Bootpfannen. Diese werden sowohl in Gußeisen als in Schmiedeisen ausgeführt, meist für verschiedene Zwecke, wie bei der Fabrikation der kaustischen Soda ersichtlich werden wird. Die ersteren sind in Fig. 221 bis 223, die letzteren in Fig. 224 bis 226 gezeichnet. Für das Verdampfen von Rohsodalaugen, um daraus Sodasalz zu machen, nimmt man meist schmiedeiserne Pfannen, welche sich viel größer, namentlich auch länger als die gußeisernen machen lassen und daher eine bessere Ausnutzung des Feuers gestatten. Sie werden aus Blech von 9 mm Stärke gemacht, und zwar mit folgenden Vorsichtsmaßregeln: Die Bleche des Bodens und der Seiten müssen so wenig Nähte wie möglich, also in der ganzen Pfanne keine Längsnaht, oder höchstens eine solche in der Mitte des

Fig. 227.



Bodens haben; die Querstöße müssen so angeordnet sein, daß der Ueberstand des dem Feuer näheren Bleches nach unten kommt, die Flamme also nicht in die Stemmfuge hineinschlägt. In vielen Fällen läßt man, um Nieten zu vermeiden, den ganzen Theil der Pfanne, welcher über dem Feuerroste liegt, auf eine Länge von 1,5 bis 1,8 m und die ganze Querbreite, also meist erheblich über 3 m, aus einem Stück machen, wozu freilich nur zwei Eisenwerke Englands (die Lowmoor Iron Works und Bowling Iron Works) hinreichend große Bleche liefern können. Einige Lappen werden an den Seiten angenietet, um die Pfanne auf dem Mauerwerk zu tragen, und ein Winkeleisen um den Oberrand herum dient zu gleichem Zwecke und zur Versteifung. Diese Pfannen können von beliebiger Größe gemacht werden; eine sehr gewöhnliche Dimension ist die hier gezeichnete, nämlich 7,6 m lang, 2,44 m breit und 0,84 m tief.

Obwohl die gußeisernen Bootpfannen (Fig. 224 bis 226) gewöhnlich nur da angewendet werden, wo man kaustische Soda macht, so soll doch des

Zusammenhanges wegen das Nöthige hier gleich gesagt werden. Man kann diese natürlich nur von beschränkten Dimensionen machen, da sie durchaus aus einem Stücke bestehen müssen; die gewöhnliche Dimension ist die hier gezeichnete, nämlich im Lichten 3,757 m lang, 2,438 m breit und 1,066 m tief, bei 50 mm Metallstärke; nur wenige Gießereien vermögen Pfannen schon bei solcher Größe fehlerfrei und zu mäßigem Preise zu gießen. Die meisten kommen von der Widnes Foundry Company zu Widnes und R. Daglish u. Co. zu St. Helens.

Die Einmauerung der Bootpfannen geschieht neuerdings stets auf die in Fig. 227 (a. v. S.) dargestellte Art und Weise, nicht, wie dies in den bisherigen Werken gezeigt ist, so, daß die Pfanne auf einem durchbrochenen Feuergewölbe ruht; man hat dies längst aufgegeben, weil dabei zu viel Kohlen verschwendet werden. Es sind zwei parallele Feuerungen vorhanden, je 0,61 breit und 1,22 m lang, zuweilen ein wenig länger; zwischen diesen steht ein 0,457 m starker Pfeiler, welcher sich durch die ganze Pfanne entlang zieht, dem Boden derselben als Stütze dient und das Feuer von ihm abhält. Die Seitenwand der Feuerung zieht sich schief aufwärts, parallel mit dem Pfannenboden und in einem Abstande von 0,381 m von demselben, und das Mauerwerk setzt sich genau in derselben Höhe der ganzen Länge der Pfanne nach fort, wodurch also unter dieser zwei Feuerzüge von gleicher Höhe (0,381 m) gebildet werden, welche aber etwas höher hinauf steigen, als in dem Feuerraume selbst, nämlich, der Abschrägung entlang gemessen, 0,990 m breit sind. Bis zu dieser Höhe muß die Flüssigkeit mindestens stehen, wie es in der Figur gezeigt ist. Hinten vereinigen sich die Züge wieder, um in den Kamin zu gehen; sehr häufig, bei den kürzeren gußeisernen Pfannen wohl regelmäßig, bestreicht die Flamme aber zuerst noch eine andere, in ganz gleicher Weise eingemauerte Bootpfanne. Häufig bringt man drei oder vier Sättel von 0,15 m Höhe auf dem Boden der Zugcanäle an, deren Oberseite ebenfalls parallel mit dem Pfannenboden läuft, also nur noch 0,23 m von ihm entfernt ist; dadurch soll die Flamme näher an diesen gedrängt werden.

Diejenigen Bootpfannen, welche durch die Abhitze der Sodaöfen geheizt werden, sind ganz ebenso eingemauert, wie es hier gezeigt worden ist, nur daß natürlich die Feuerungen überhaupt wegfallen.

Oefters sind auch, bei sonst gleicher Einmauerung der Pfannen auf drei Längspfeilern, die Feuerungen als Verlängerungen der beiden Züge vorn angebaut und natürlich dann überwölbt; sie haben dann jede einen Rost von 0,685 m Breite und 1,37 m Länge.

Die Bootpfannen werden stets zum Soggen (fishing) benutzt, was bei ihnen, wegen des freien Raumes, sehr viel leichter von statten geht, als in den oben beschriebenen Soggpfannen mit Oberfeuer. In England hat man auch meist keine Brodem-Fänge dicht über ihnen, sondern läßt den Dampf durch Dachreiter u. dgl. abziehen.

Man zieht also in diesen Pfannen das sich ausscheidende Salz aus, und zwar je nach der Grädigkeit der Soda, welche man zu erreichen wünscht, bis zu einem mehr oder weniger weitgehenden Punkte, unter öfterem Nachfüllen von Lauge; wenn man den betreffenden Punkt erreicht hat, wo das ausgesoggte Rohsalz nicht mehr rein genug ist, dampft man entweder die Mutterlauge

(Rothlauge) vollständig zur Trockniß ein, um daraus ein „kaustisches Sodasalz“ zu machen, oder man verarbeitet sie auf „kaustische Soda“ selbst, wie es später beschrieben werden wird; oder man carbonisirt sie mit Kohlensäure, wie es zu Ende dieses Capitels erläutert ist.

Das durchschnittliche Volumgewicht der rothen Laugen bei diesem Processe ist 1,315; wenn sie direct eingedampft werden sollen, so benutzt man in Lancashire dazu zuweilen noch einen Ofen mit vertiefter Sohle, dessen Arbeitsthür, welche auf halbe Höhe der Oeffnung reicht, dicht verschlossen ist, und verdampft darin die Laugen, gewöhnlich mit Zusatz von etwas frischer Rohlauge, bis ein ziemlich steifer Brei entstanden ist. Alsdann entfernt man die Arbeitsthür und macht die Beschickung wie in einem gewöhnlichen Calcinirofen fertig; man erhält dabei „kaustisches Sodasalz“ (caustic ash) von ungefähr 50 englischen (= 85 deutschen) Graden, wovon etwa acht bis zehn englische Grade als NaOH vorhanden sind. Wie man sieht, entspricht dieses ganz dem französischen Salze, dessen Fabrikation oben S. 547 ff. genau beschrieben ist; in England, wo man in viel roherer Weise arbeitet, ist das Product ganz mißfarbig, während das französische sel caustique sehr schön weiß ist.

Eine noch systematischere Trennung der verschiedenen Producte als oben beschrieben, wird (oder wurde 1862, nach Hofmann's Report by the Juries, p. 27) von Kuhlmann ausgeführt. In einer Pfanne, an deren Seiten die betreffenden Höhen durch Marken bezeichnet sind, wird die ursprüngliche Rohlauge von 1,286 Volumgewicht zuerst auf sieben Zwölftel ihres Volums eingedampft, und das inzwischen ausgefallene Salz ausgesoggt, welches dann eine ungemein reine Soda von 96 Proc. Na_2CO_3 giebt. Wenn das Uebrigbleibende wieder auf drei Siebentel seines Volums verdampft und das Salz dann ausgesoggt wird, so bekommt man ein Product, welches der gewöhnlichen 85 procentigen Soda des Handels gleichkommt. Der Rückstand, in einem Ofen eingetrocknet, giebt dann sehr kaustisches Sodasalz, beladen mit allen löslichen Verunreinigungen der Lauge.

Genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von Kolb angestellt worden (Ann. chim. phys. **10**, 106; Wagner's Jahresb. f. 1867, S. 184). Nach ihm scheiden sich die einzelnen Salze nicht ganz in der durch die Menge und Löslichkeit derselben bedingten Reihenfolge ab, weil sie einen gegenseitigen Einfluß auf ihre Löslichkeit ausüben, wenn sie in einer Lauge gemeinschaftlich vorkommen. Als man z. B. eine Lauge (a) bis zur ersten Salzausscheidung concentrirte und dann bei sieben verschiedenen Concentrationsgraden Proben des ausgeschiedenen Salzes nahm (das Volum der Lauge an dem Punkte, wo die erste Salzausscheidung eintrat, = 100 gerechnet), so ergaben jene Salze folgende Zusammensetzung:

	Lauge a = 100 Vol.	Rückständiges Volum der Lauge a zur Zeit der Probenahme, in Procenten						
		27	24	20	15	10	5	2,5
Natriumcarbonat . . .	81,6	88,2	90,4	88,8	85,2	71,3	67,1	43,3
Natronhydrat . . .	8,2	2,9	4,0	5,7	8,0	10,6	14,3	27,7
Schwefelnatrium . . .	0,1	Spur	Spur	Spur	Spur	0,01	0,35	1,3
Chlornatrium	5,9	2,8	2,6	2,7	4,3	6,4	9,3	20,3
Natriumsulfat	4,3	1,4	1,5	1,4	2,5	9,8	6,8	2,6
Kiesel- und Thonerde .	1,2	2,2	0,9	0,8	0,6	1,2	1,1	4,6
Schwefeleisen.		Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,1	0,2
	101,3	99,5	99,4	99,4	100,6	99,3	99,0	100,0

Das Salz in der letzten Spalte ist ganz unreines rothes Mutterlaugensalz.

Im Allgemeinen kann man aus diesen Analysen folgende Regeln ableiten: In Laugen, welche zugleich mit Natriumcarbonat (als Hauptbestandtheil) Aetznatron, Chlornatrium und Natriumsulfat enthalten, wird bei zunehmender Concentration zunächst das letzte Salz als Begleiter des Natriumcarbonats zunehmen; dagegen bleibt das Kochsalz bis fast ganz zuletzt in der Lauge. Je kaustischer die Lauge, um so vollständiger scheiden sich sowohl Sulfat wie Chlorid aus, und das sich in der Mutterlauge anhäufende Aetznatron bewirkt zuletzt fast vollständige Ausscheidung sämmtlicher übrigen Salze. (Dies ist in der Fabrikation der kaustischen Soda schon lange bekannt gewesen, und wird bei dieser näher beschrieben werden.) Was die ausgesoggten Salze im Näheren betrifft, so beschreibt die Fällung der Soda, welche anfangs noch durch das Sulfat beeinflußt wird, eine aufsteigende Linie, die sich lange Zeit stationär hält, wenn das Sulfat nur in geringer Menge vorhanden war; die Linie fällt dagegen schnell ab, sobald das Kochsalz und das Aetznatron ihre Wirkung äußern. Wenn die Soda aus kochsalzfreiem Sulfat fabricirt worden war, so sind die zuerst ausgesoggten Salze ärmer an Natriumcarbonat, als die folgenden. Enthält dagegen das Sulfat, und mithin die Sodalauge, viel Kochsalz, so sind die anfänglich sich ausscheidenden Salze am sodareichsten; hierauf nimmt der Gehalt ab, bis durch das Aetznatron endlich alles Kochsalz ausgeschieden worden ist, worauf der ursprüngliche Sodagehalt wieder zum Vorschein kommt. Ist endlich die Lauge gleichzeitig reich an Sulfat und an Kochsalz, so steigert sich der anfänglich schwache Sodagehalt in Folge der Abscheidung des Sulfats, bleibt eine kurze Zeit stationär und nimmt hierauf durch den Einfluß des Kochsalzes wieder ab.

Folgende Tabelle (aus Payen's Précis 1877, 1, 468) giebt eine Idee von der Zusammensetzung der successive ausgeschiedenen, ausgesoggten und calcinirten Soda und der Mutterlauge:

	1	2	3	4	5	6
Alkalimetrischer Titer nach Decroizilles	92	89,5	82,5	78,2	60,5	74
Kaustischer Titer nach Decroizilles	1	2	10	17,2	30,00	73
Deutsche alkalimetrische Grade (= Proc. von Na_2CO_3)	99,5	96,8	89,25	84,6	65,5	80,0
Na_2CO_3	98,20	94,60	77,42	70,61	33,00	1,16
$NaOH$	0,80	1,60	8,16	14,03	24,50	29,10
Na_2SO_4	0,50	0,80	7,15	8,06	3,30	1,00
$NaCl$	0,50	9,90	7,10	7,10	33,30	11,07
Eisen, Kieselerde, Thonerde, oxydirbarer Schwefel	—	0,05	0,17	0,21	5,90	1,04
Unlösliches	—	2,05	—	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	—	56,63

Die Salze 1 und 2 geben ein Sodasalz von 60° Decr., 3 und 4 ein solches von 84 oder 85 bis 80°; 5 ein schwaches, sehr kaustisches Salz; 6 ist die rothe Mutterlauge.

Ganz selbstverständlich ist es, daß man Sodalaugenverdampfpfannen auch mit irgend welcher anderen Abhitze, als derjenigen von Sodaschmelzöfen heizen kann, und sei hier nur erwähnt, daß in der Praxis die Gichtgase von Koksöfen und selbst von Eisenhohöfen zu diesem Zwecke gebraucht worden sind (in Wallsend und in Walker bei Newcastle).

Verdampfpfannen mit mechanischer Einrichtung.

Zur Erleichterung der Bedienung der Pfannen, sowohl um sie vor dem Anbrennen von Salz zu schützen, als auch um die Entfernung des Salzes durch Soggen vollkommener als durch Handarbeit zu erreichen, sind verschiedene Einrichtungen construirt worden.

Der Hauptnachtheil der Pfannen mit Unterfeuer, das Ansetzen von Salz an den Boden, wird durch die von Thelen vorgeschlagene Anbringung von beweglichen Schaufeln vermieden, welche Hasenclever (Chem. Ind. 1878, S. 9) beschreibt, und welche in Fig. 228 bis 231 abgebildet ist. Fig. 228 ist ein Längsschnitt, Fig. 230 ein Grundriß, Fig. 229 ein Querschnitt nach *AB*, Fig. 231 ein solcher nach *CD*. Auf den gußeisernen Kopfplatten der halbrunden Pfanne ruht in zwei Lagerstühlen die Welle *W*, welche durch die Schnecke *E* bewegt wird. An den Stangen *F*, welche durch Arme unterstützt und mit der Hauptachse verbunden sind, befindet sich ein System von freihängenden schräg stehenden Schaufeln oder Kratzern *G*. Dieselben berühren beim Durchgang durch die Lauge den Boden der Pfanne und bewirken ein Fortschieben des ausgeschiedenen Salzes gegen das Ende hin. Die Kratzer *G* sind in solcher Anzahl angebracht, daß kein Punkt der Pfanne bei jedesmaliger Umdrehung der Welle *W* unberührt bleibt. Sind die Salze am Ende der Pfanne angelangt, so werden sie dort von

einer freihängenden Schaufel ohne Boden ausgeschöpft. Die Seitenwände dieser Schaufel sind nach der Rundung der Pfanne geformt, so daß einem seitlichen

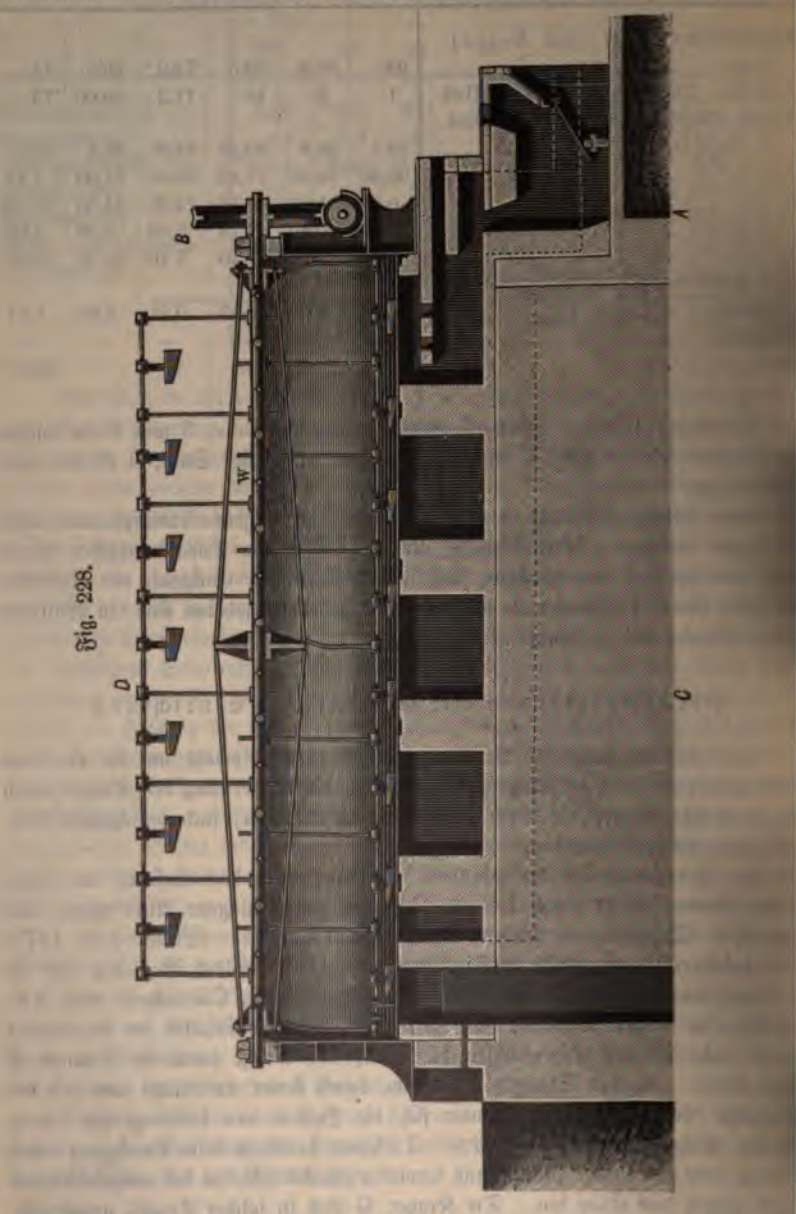


Fig. 228.

Entweichen der Salze, welche von der Pfanne gefaßt sind, vorgebeugt wird. Ein Heizer genügt für vier Apparate; etwa $^{1}/_{6}$ Pferdekraft für den Rührapparat.

Wenn vorgewärmte Lauge einfließt, so können pro 24 Stunden 1800 bis 2000 kg Sodasalz mit einer Pfanne gewonnen werden. Von diesen Pfannen ist in der Rhenania zu Stolberg eine ganze Anzahl thätig; sie haben sich sehr gut bewährt und sind in vielen anderen Fabriken verbreitet.

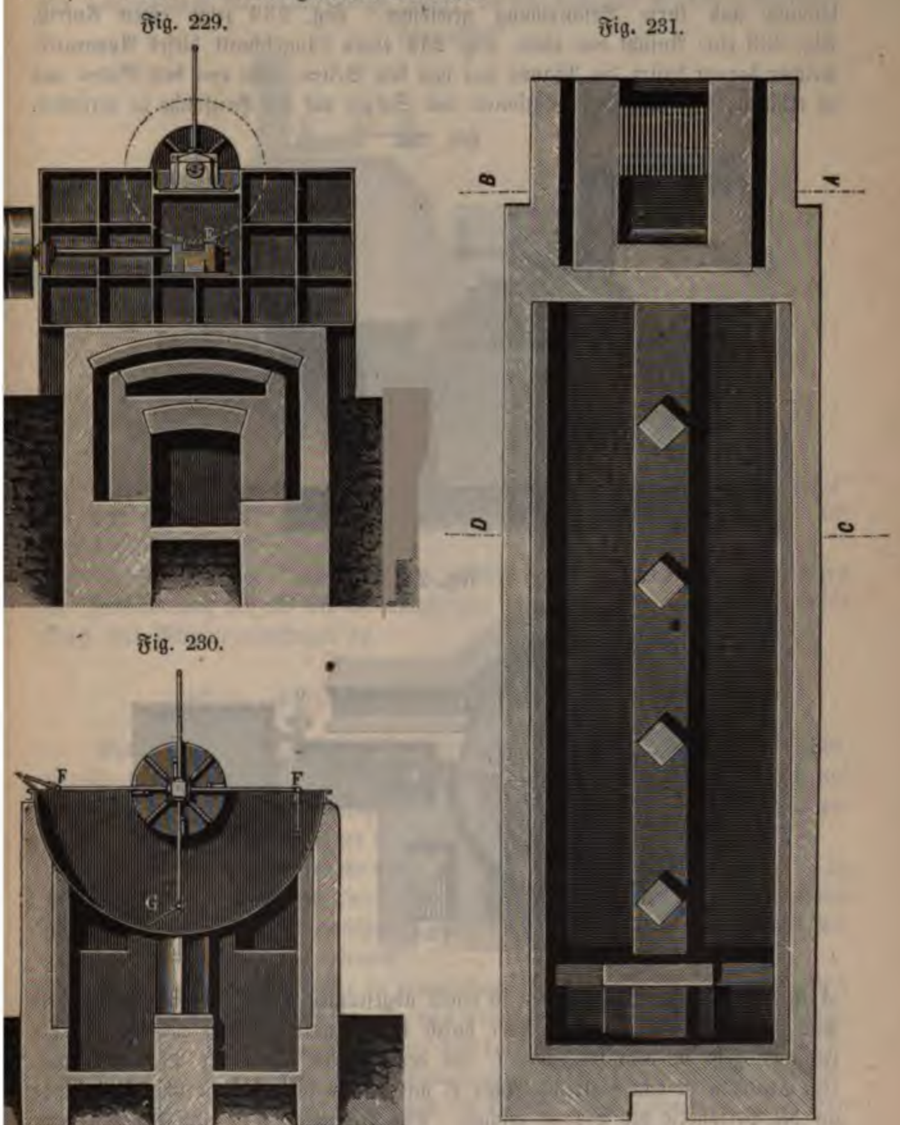


Fig. 229. Fig. 230. Fig. 231.

Eine etwas von Obigem verschiedene mechanische Austragevorrichtung für das beim Abdampfen gebildete Salz beschreibt R. C. Wilson (Deutsch. Pat. Nr. 61 719).

Ein anderer Verdampfungsapparat mit mechanischer Einrichtung, der von Stevenson und Williamson am 2. Juli 1856 patentirte, fungirte zwar nur in der seitdem eingegangenen Fabrik der Erfinder zu South-Shields, aber da er namentlich für die reinste Soda sehr gute Resultate giebt, so sei ihm eine Abbildung und kurze Beschreibung gewidmet. Fig. 232 zeigt einen Aufriß, Fig. 233 eine Ansicht von oben, Fig. 234 einen Längsschnitt dieses Apparates, welcher darauf basirt, die Pfanne nur von den Seiten, nicht von dem Boden aus zu erhitzen, und alle Incrustationen von Salzen auf der Heizfläche zu verhüten.

Fig. 232.

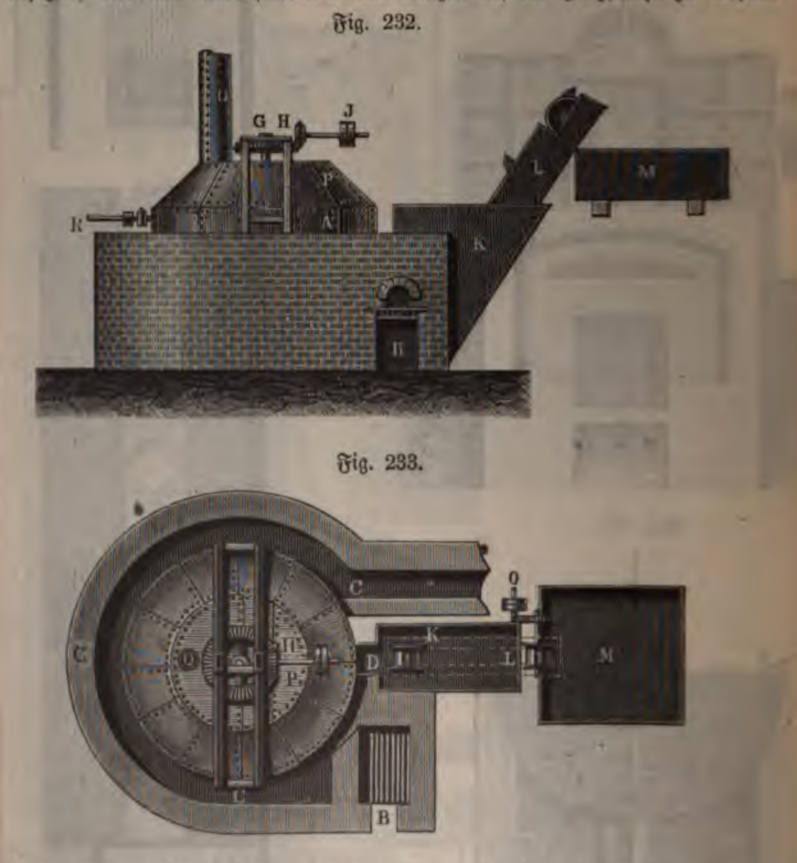
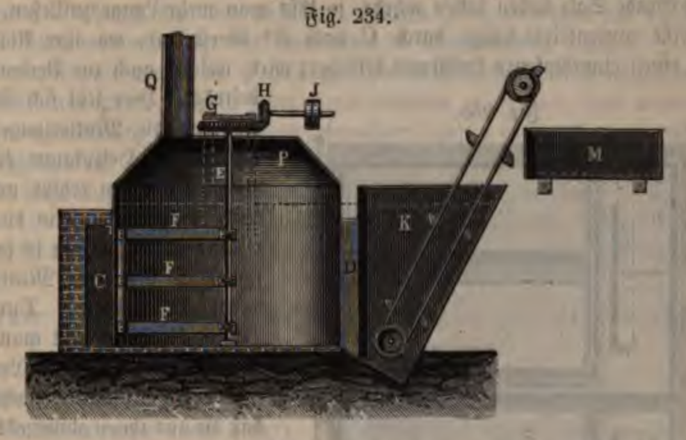


Fig. 233.

A ist eine cylinderförmige, oben in einen abgestutzten Kegel endende Pfanne; sie wird durch den Feuerherd *B*, oder durch irgend welche Abhitze geheizt und die Flamme geht in dem Zugcanal *C* um den größten Theil der Pfanne herum. Im Centrum ist eine senkrechte Achse *E* mit Rührarmen *FF*, welche bis beinahe an die Peripherie der Pfanne reichen. Das Vorgelege *GH* und die Fest- und Losscheibe *J* dient zur Bewegung der Achse mit ihren Rührarmen, wodurch jedes Ansetzen von Salz an dem Pfannenumfang vermieden wird. Zwischen dem Feuerherd *A* und der Ausgangsstelle des Zuges *C* ist eine Oeffnung *D* in der

Pfanne, welche unter der Oberfläche der Flüssigkeit anfängt und die Communication mit dem Absatzgefäße K herstellt. Durch die Oeffnung D passiren die Salze nach K, wo sie sich zu Boden setzen, durch den Baggerapparat L gehoben und in einem Filter M abgesetzt werden, das mit falschem Siebboden versehen ist und aus welchem die Mutterlauge immer wieder nach der Pfanne zurückfließt.

Fig. 234.



O ist die Riemscheibe zur Bewegung des Baggerapparates. Der Obertheil P mit dem Abzugsrohre Q dienen als Dampffang; R ist das Speiserohr mit seinem Hahn.

Malcolm (Engl. Pat. Nr. 4794, 1881) giebt mechanische Vorrichtungen zur Zerkleinerung der auf der verdampfenden Lauge sich bildenden Krusten, sowie Kratz- und Rührvorrichtungen an.

Anderweitige Concentrationsapparate.

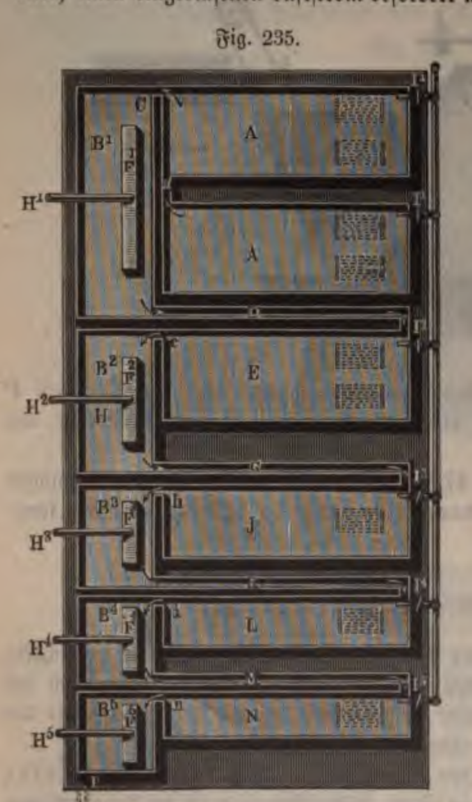
Solche haben sich bisher wenig Verbreitung in der Soda-Industrie verschafft, obwohl einige derselben sehr sinnreich construirt sind. Es sei hier namentlich auf den Ungerer'schen Drahtseilthurm hingewiesen, welcher bei Gelegenheit der Carbonisirung der Laugen näher beschrieben ist (S. 522).

Es ist vorgeschlagen worden (von Kneller, Engl. Pat. vom 22. Dec. 1842), überhitzten Dampf oder heiße Luft in einem Röhrensystem durch die Laugenpfanne zu treiben, um die Pfanne zu schonen, und doch reineres Salz als bei der Anwendung von Oberfeuer zu erhalten.

Ein sehr sinnreicher, aber zu complicirter Apparat ist am 15. Juni 1853 von Gossage patentirt worden. Da sein Princip ein sehr gutes scheint, so folge hier eine kurze Beschreibung. In Fig. 235 (a. f. S.) sind sämmtliche Pfannen in demselben Niveau zu denken. Die Pfannen AA werden direct geheizt, entweder von einem besonderen Feuer oder durch die Abhitze eines Sodaofens. Sie communiciren mit einander durch den Canal a, und mit der Abkühlpfanne B^1 durch den Canal C. B^1 steht durch den Canal D mit der Heizpfanne E in Verbindung, diese wieder durch den Canal c mit der Kühlpfanne B^2 und so weiter durch das

ganze System hindurch. Jede Kühlpfanne $B^1 B^2$ 2c. hat ein Vertheilungsgefäß $F^1 F^2$ 2c. für einen Luftstrom, welcher mittelst der Röhren $H^1 H^2$ 2c. von einer Luftpumpe eingeblasen wird. $I^1 I^2$ 2c. sind Hähne, welche mit einem Laugenreservoir in Verbindung stehen. Jede der Heizpfannen $A A$ bis N wird mit Lauge versehen, und wenn diese soweit concentrirt ist, daß sie bei Abkühlung um einige Grade Salz fallen lassen würde, so läßt man mehr Lauge zufließen, so daß die heiße concentrirte Lauge durch C nach B^1 überströmt, wo ihre Abkühlung durch einen eingeblasenen Luftstrom befördert wird, welcher auch zur Verdampfung beiträgt. Hier setzt sich Salz ab, während die Mutterlauge durch D nach der Heizpfanne E fließt, wo sie wiederum erhitzt und concentrirt wird, dann in die Kühlpfanne B^2 fließt und so fort, bis schließlich die letzte Mutterlauge durch P abfließt. Durch die Hähne I^1, I^2 2c. läßt man, wenn nöthig, so viel frische Lauge in jede der Heizpfannen nachfließen, daß die aus ihnen abfließende heiße concentrirte Lauge nicht sofort, aber schon bei geringer Abkühlung Salz fallen läßt. Wenn man von Schwefelnatrium (und daher von FeS) befreite Laugen anwendet, so besteht das in B^1 sich ablagernde Salz aus Soda von großer Reinheit. Das Salz in B^2 besteht größtentheils aus Natriumcarbonat, daneben aber ist schon Aetznatron und Ferrocyannatrium in merklicher Menge vorhanden; man bringt es nach B^1, wo es fast aller der eben genannten Verunreinigungen beraubt wird. Diese finden sich in immer steigender Menge in den folgenden Kühlpfannen, und die Salze aus diesen werden successiv weiter befördert, das aus B^5 nach B^4, aus B^4 nach B^3 2c., so daß sie alle schließlich nach B^1 gelangen. So wird also in B^1 sich fast reine Soda ansammeln, aus B^5 dagegen wird eine an Aetznatron und Ferrocyannatrium sehr reiche Flüssigkeit ausfließen, und man behandelt diese dann zur Trennung beider, wie sofort zu beschreiben. Erst sei aber noch erwähnt, daß Gossage folgende Vervollkommnungen seines Principes angebracht hat: Erhitzung der Luft, welche durch die Flüssigkeit strömt, zur Beförderung der Verdampfung; Anbringung eines Schaufelrades in dem Verbindungscanal zwischen beiden Pfannen zur sicheren Circulation der Flüssigkeit 2c. Die

Fig. 235.



letzten Mutterlaugen, zugleich mit den Waschwassern, welche man bei dem Auswaschen der reinen Soda mit Wasser oder (nach Ralston) mit concentrirter reiner Sodalösung gewinnt, sollen dann mit Kalk völlig kaustisch gemacht und das Ferrocyannatrium aus ihnen durch Krystallisation gewonnen werden.

Hazlehurst (Engl. Pat. Nr. 973, 1885) verwendet ein endloses, sich fortbewegendes Drahtnetz, das über parallelen Walzen läuft, und über das die Lauge heruntertropft, während heiße Luft von unten die Verdampfung bewirkt.

Apparate, in denen die Sodalauge über Rieselflächen den Feuergasen entgegenläuft, um unten gleich in fester Form erhalten zu werden, sind namentlich zur Wiedergewinnung von Soda aus gebrauchten Laugen in der Papierfabrikation und dergleichen oft construirt worden, haben sich aber in der eigentlichen Sodaindustrie nicht eingeführt. Ich erwähne von solchen den Apparat der Universal-Concentrating Company in Camden, New-Jersey (Deutsch. Pat. Nr. 32690) und den Abdampfthurm von R. Schneider (Deutsch. Pat. Nr. 34392).

Mehrfache Ausnutzung der Wärme beim Verdampfen von Sodalaugen. (Vacuum-Verdampfung.)

Ein Patent von Dale (24. Febr. 1859), welches längere Zeit in dessen Fabrik in Warrington (noch jetzt?), aber sonst wohl kaum irgendwo fungirte, bezieht sich auf die Benutzung der latenten Wärme des Dampfes, indem man den Dampf aus einer Sodapfanne, welche für diesen Zweck geschlossen sein muß, in Schlangenröhren durch die Flüssigkeit in einer zweiten Pfanne und den Dampf aus dieser durch eine dritte Pfanne leitet, wobei natürlich der Druck in jeder folgenden Pfanne abnimmt. Dieses Verfahren wurde übrigens daselbst nicht für Sodarohlaugen, sondern für schwache kaustische Laugen angewendet. Die praktische Anwendung dieses Principes, welches theoretisch durchaus richtig ist, ist für solche Flüssigkeiten nicht so einfach, und es hat sich aus diesem Grunde lange Zeit nicht weiter in Sodafabriken verbreitet, während es bekanntlich in Rübenzuckerfabriken (Tischbein'scher Apparat) längst ganz allgemein geworden ist.

Buffet (Engl. Pat. Nr. 1527, 1881) concentrirt Sodalaugen im luftleeren Raume. Die schwachen Laugen von 16 bis 20° B. ($12^1/_2$ bis 16° D.) werden nach der Reinigung in geschlossenen Gefäßen einer solchen Druckverminderung ausgesetzt, daß die Verdampfung bei etwa 50° vor sich geht; wenn das specifische Gewicht auf 36° B. (33° D.) gekommen ist, läßt man zur Krystallisation ab. Kaustische Laugen werden von 28° auf 33° B. (von 24° auf 29,7° D.) concentrirt, bei welcher Dichtigkeit sich noch kein Carbonat ausscheidet. Sie kommen dann in Verdampfungsgefäße, die nach unten gerichtete Ausbuchtungen besitzen, in denen die Sodakrystalle sich absetzen und von Zeit zu Zeit entfernt werden können. — Der continuirlich wirkende Concentrationsapparat besteht aus vier eisernen Gefäßen, ähnlich den Verdampfungskörpern der Zuckerfabrikation. Die beiden ersten dienen abwechselnd zur Aufnahme der frischen Lösung, die dann abwechselnd in die beiden anderen, mit Sammelkästen für die Soda versehenen Vacuumgefäße kommt.

Wir kommen auf diesen Gegenstand im 15. Capitel (Kaustische Soda) ausführlicher zurück.

Das Calciniren zu Sodasalz.

Wir haben die Sodalauge so weit verfolgt, bis sie ihre vollste Concentration in den Abdampfpfannen erreicht und bis das „Rohsalz“ aus denselben ausgeschieden worden ist; in einigen Fällen haben wir auch schon gleich ihre Verwandlung in fertiges Sodasalz beschrieben, da wo die Verdampfung und Calcinirung in demselben Ofen vor sich gehen und eine Trennung in der Beschreibung nicht möglich ist (S. 548 ff.). Früher war dies in der That das allgemeine Verfahren; in den meisten Fällen geschieht jedoch in der neueren Sodafabrikation eine Trennung der Operationen, schon um reinere Producte zu erzielen und wir gehen jetzt zur Calcinirung des nach der vorhergehenden Beschreibung erhaltenen Rohsalzes über.

Die Calcinirung des Rohsalzes ist eine Operation von sehr verschiedener Schwierigkeit, je nach der Beschaffenheit des letzteren. Bei weitem am leichtesten geht sie von statten bei reinem, gutartigem, hochgradigem Rohsalze, welches fast oder ganz frei von Aetznatron oder Schwefelnatrium ist. Ein solches Salz ist z. B. dasjenige, welches in den Pfannen mit Unterfeuer, seien es flachbodige oder Bootpfannen, während der ersten Verdampfungsperiode ausgesoggt wird, oder das aus carbonisirten Laugen erhaltene. Man braucht dann nur das mechanisch anhängende Wasser, sowie das eine Molecül Krystallwasser, welches das ausgesoggte Salz enthält, durch die Hitze eines Flammfeuers zu entfernen und schließlich bis zum Glühen der Masse zu gehen, um allfällig vorhandene organische Substanz zu zerstören und die letzten Reste von Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron &c. zu oxydiren. Dabei muß allerdings die Masse öfters umgewendet und die sich bildenden Klumpen müssen mit dem Spatel zerschlagen werden; aber wenn der Ofen richtig construirt ist, so braucht man, wegen der Abwesenheit merklicher Quantitäten von Aetznatron &c., kein Schmelzen zu befürchten, und kann in ziemlich großen Oefen und größere Quantitäten auf einmal calciniren, wobei man zuletzt bis zur lebhaften Rothgluth kommt.

Die Oefen sind stets Flammöfen, deren Feuerrost im Verhältniß zum Arbeitsraum bedeutend geringer ist, als bei dem Sodaschmelzofen. Am besten ist hier eine Gasfeuerung, wie wir unten sehen werden. Ihre Feuerbrücke ist stets sehr hoch, und läßt nur einen verhältnißmäßig engen Schlitz zwischen ihr selbst und dem Gewölbe, um die Flugasche möglichst zurückzuhalten, und die Flamme an der Decke des Ofens entlang gehen zu lassen, da man mehr durch die strahlende Wärme wirken will.

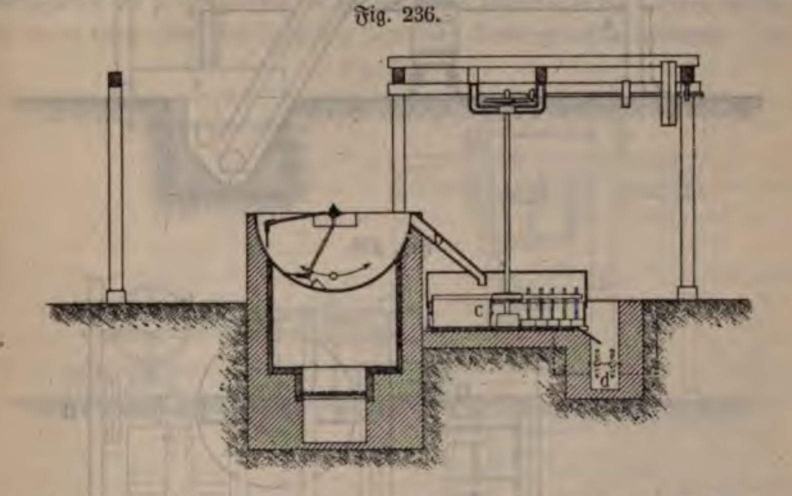
Die Sohle des Ofens wurde früher häufiger, und wird manchmal noch jetzt, aus Eisenplatten zusammengesetzt (s. S. 549). Weit häufiger jedoch ist sie einfach aus feuerfesten Steinen in Rollschicht ausgeführt.

Man erreicht durch das Calciniren der ausgesoggten Soda, je nach den Umständen, ein Sodasalz von $52^1/_2$ bis selbst 57 Proc. Na_2O = 90 bis 97 Na_2CO_3; die höhere Stärke erreicht man in England nur bei Anwendung von rotirenden Oefen bei der Sodaschmelzung; auf dem Continent, wo man langsamer und sorgfältiger arbeitet, auch bei Handöfen, wenigstens durch Schleudern

oder Dämpfen des Rohsalzes (s. S. 546). Das Sodasalz wird entweder gemahlen und als solches verkauft, oder für manche Zwecke noch einmal, wie unten beschrieben, raffinirt.

Statt die Soda schließlich bis zum Glühen zu erhitzen, wobei manche, an sich unschädliche, Verunreinigungen erst recht hervortreten, ziehen manche Fabriken vor, sie einfach zu trocknen. Falls man ein gut carbonisirtes und oxydirtes Sodasalz hat, so braucht man das Ferrocyanür gar nicht zu beachten, wenn man beim Trocknen nur bis 150° geht; bei dieser Temperatur wird das Ferrocyanür noch gar nicht zersetzt; bei seiner geringen Menge und unbedeutenden Färbkraft ist es überhaupt nicht wahrnehmbar und schadet daher beim Verkaufe nicht. Für fast alle Verwendungen, außer in der Glasfabrikation, dürfte es auch an sich völlig unschädlich sein. Man kann dieses Trocknen durch die Abhitze der Ver-

Fig. 236.



dampfpfannen, die dazu immer noch ausreicht, also ganz kostenlos vornehmen, am bequemsten in D-förmigen Retorten.

Einen vorzüglichen mechanischen Trockenapparat, ganz nach dem Princip der Thelen'schen Pfanne, der ebenfalls, wie diese in der Rhenania zu Stolberg, construirt worden ist, beschreibt Hasenclever (Chem. Ind. 1880, S. 240).

Der Apparat ist von Gußeisen und hat in der Mitte eine Achse mit frei hängenden Schaufeln, die aber nicht, wie bei dem Eindampfapparat, rotiren, sondern oscilliren und dabei das Salz von einem Ende des Apparates zum anderen schieben. Zusammengeballte Stücke werden von rotirenden Walzen zerkleinert und die trockene Soda weggeschafft. Fig. 236 bis 239 veranschaulichen dies. Fig. 236 ist ein Schnitt nach *ABCD* in Fig. 238; Fig. 237 ein Schnitt nach *EF*; Fig. 238 ein Grundriß, Fig. 239 eine Vorderansicht. Das durch Eindampfen der Sodalauge erhaltene Salz (also wesentlich $Na_2CO_3H_2O$) wird bei *a* eingeworfen. Die Schaufeln des Rührwerkes transportiren es nach dem anderen Ende des Troges, wo es bei *b* durch eine Schaufel herausgeschafft wird

Fig. 237.

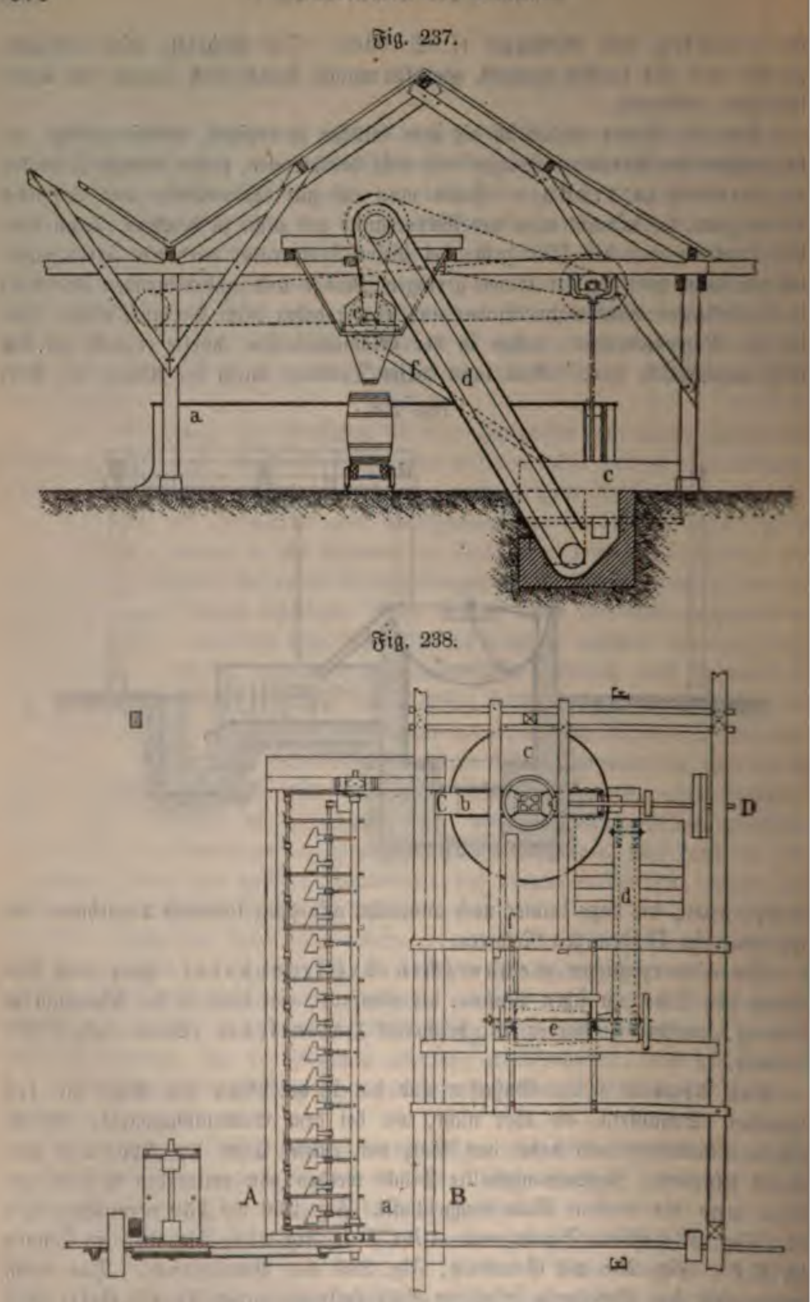


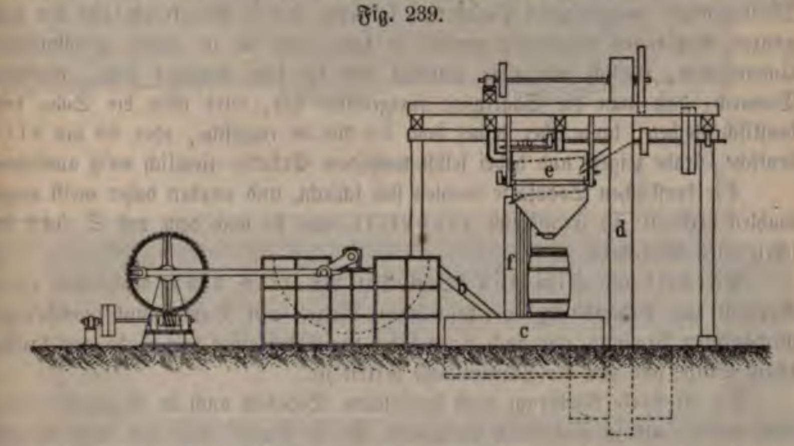
Fig. 238.

und direct auf die Mühle *c* fällt. Hier wird die vollständig getrocknete So
gemahlen und durch geeignete Stellung der Kratzer zu dem Hebewerke *d* gebrac

von wo sie in das Sieb *e* und durch dieses in ein untergestelltes Faß fallen. Die auf dem Siebe bleibenden Graupen gelangen durch ein Blechrohr *f* auf die Mühle zurück. Mühle, Hebewerk und Sieb sind zur Verhütung des Verstaubens mit einem dichten Blechmantel versehen. Der Apparat liefert pro 24 Stunden 10 Tonnen fertige, feingemahlene Soda mit einem Kohlenverbrauch von 8 bis 10 kg und einer Lohnausgabe von 0,80 Mk. pro Tonne fertig verpackter Soda. Bei der Combination von mechanischem Eindampfen und Trocknen in den Thelen'schen Apparaten besorgen vier Mann pro Schicht die ganze Arbeit für eine Jahreserzeugung von 5000 Tonnen Soda.

Schüchtermann und Kremer (Deutsch. Pat. Nr. 41 309) beschreiben einen Sodacalcinirofen, bestehend aus mehreren Halbcylindern, die in einer gemeinschaftlichen Einmauerung so hintereinander liegen, daß die darin rotirenden Transportschaufeln die zu calcinirende Masse aus einem Cylinder in den anderen werfen, bis sie in einer (über der Feuerung liegenden) Austragerutsche ankommt. Die

Fig. 239.



Schaufeln sind auf durchgehenden Horizontalachsen befestigt und mit einer Rührvorrichtung combinirt, die man entweder in entgegengesetzter Richtung zu den Schaufeln, oder in gleicher Richtung mit anderer Geschwindigkeit laufen lassen kann.

Kaustisches Sodasalz aus Mutterlaugen.

Während in Frankreich sehr große Mengen von kaustischem Sodasalz (sels de soude caustiques) direct aus den Rohlaugen im „Marseiller Ofen", und zwar von ganz weißer Farbe gemacht wird, macht man in England solches nur aus den rothen Mutterlaugen der Unterfeuerpfannen, und als ordinären, billigen Artikel. Hier muß man, gleichviel ob viel oder wenig Schwefelnatrium vorhanden ist, stets anders als beim Calciniren von carbonisirter Soda verfahren. Hier liegt nämlich die Gefahr des Schmelzens bei der Calcinirung sehr nahe, und man muß dieses sehr sorgfältig vermeiden, weil das Product dadurch fast unbrauchbar wird. Man darf dann in dem Ofen nur eine solche Hitze anwenden, daß das Salz getrocknet

wird; von eigentlichem Calciniren muß man absehen. In Lancashire verfährt man mit den kaustischen Salzen (fishings from red liquors) folgendermaßen. Man calcinirt zuerst eine kleine Quantität gewöhnlichen nicht kaustischen Rohsalzes; wenn dieses bis zum Glühen gekommen und zum Ausziehen fertig ist, wird es auf der Ofensohle ausgetrieben und, je nach der gewünschten Stärke des Salzes, drei bis vier Schiebkarren voll „fishings" darauf geworfen, schnell mit der Krücke ausgebreitet, nur einige Minuten lang mit der heißen schon fertigen Beschickung durchgearbeitet und dann ausgezogen. Das Product, welches als „kaustisches Sodasalz" (caustic ash, in Deutschland „Casseler Soda") im Handel geht, hat keine schlechte Farbe, aber nur 46 bis 50 englische Grade (= 78 bis 85 deutsche Grade), je nach der Menge des ursprünglichen und des zugesetzten Salzes; davon sind fünf bis acht Grade Na_2O als $NaOH$ vorhanden (vergl. auch oben S. 553 und 561).

Wenn man kaustisches Sodasalz nicht nur aus den sehr unreinen aus rothen Mutterlaugen ausgesoggten Producten, sondern, wie in Frankreich, aus den von ganzen Rohlaugen erhaltenen macht, so kann man sie in einem gewöhnlichen Calcinirofen, freilich mit aller Vorsicht und bei sehr mäßiger Hitze, trocknen. Dadurch, daß man die Sägespäne fortgelassen hat, wird eben die Soda sich kaustisch bleiben, kann aber dabei doch 52 bis 54 englische, oder 88 bis 91½ deutsche Grade zeigen und dabei selbst nach dem Erkalten ziemlich weiß aussehen.

Die kaustischen Sodasalze mahlen sich schlecht, und werden daher meist ungemahlen verkauft; in Frankreich granulirt man sie nach dem auf S. 549 beschriebenen Verfahren.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 4714, 1882) beschreiben einen Apparat zur Behandlung von kaustischen Salzen mit Dampf und nachheriger mechanischer Pressung, wie auch einen Ofen zur Fabrikation von Soda aus kaustischem Salze, das von der Mutterlauge befreit ist.

Da oft starke Nachfrage nach kaustischem Sodasalz auch in England, wenn auch weniger als in Frankreich vorhanden ist, so kommt man ihr dadurch entgegen, daß man sogar durch Mischen von Ammoniaksoda mit starker kaustischer Lauge ein solches Salz künstlich herstellt, wofür Mathieson und Hawliczek einen mechanischen Mischapparat beschrieben haben, bestehend aus einem liegenden Cylinder mit horizontalem, zur Fortschaffung der Masse von einem Ende zum dem anderen eingerichteten Rührwerk. Der Cylinder liegt in einem Ofen, und empfängt an einem Ende das feuchte Bicarbonat von der Ammoniaksodafabrikation; auf seinem Wege durch den Cylinder wird dieses seiner Bicarbonat-Kohlensäure beraubt und an der Stelle, wo nur noch Monocarbonat vorhanden ist, wird kaustische Lauge eingelassen, die sich mit dem Salze innig mischt, so daß am anderen Ende des Cylinders trockenes kaustisches Sodasalz herauskommt.

Mit Sägespänen carbonisirtes Sodasalz.

Bedeutend schwieriger als sonst ist die Calcinirarbeit, wenn man, wie am Tyne und auch sonst in verschiedenen englischen Sodafabriken, der Sodalauge beim Eindampfen Sägespäne zugesetzt hat, um das Aetznatron und Schwefel-

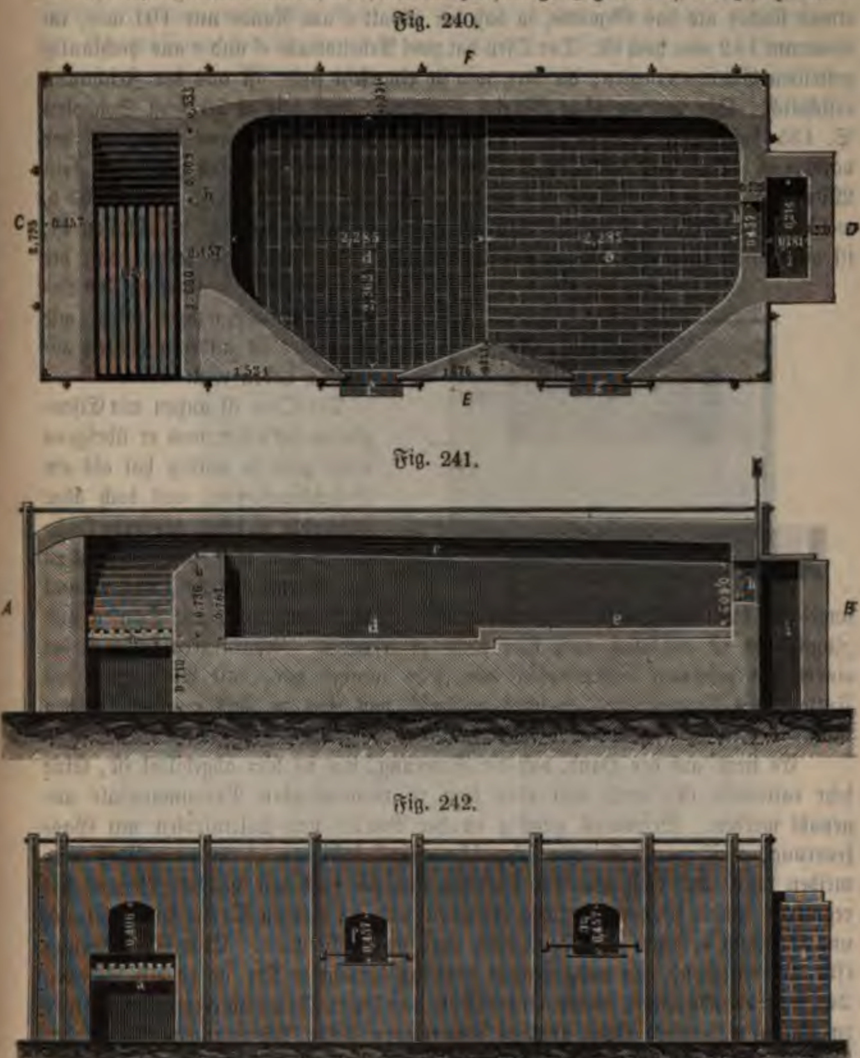
natrium dadurch zu carbonisiren. Man nennt hier das Calciniren direct „Carbonisiren“ (carbonating).

Ein dazu bestimmter Ofen ist in den Fig. 240 bis 243 dargestellt, in einer der Wirklichkeit entnommenen Constructionszeichnung. Fig. 240 ist ein Horizontal-

Fig. 240.

Fig. 241.

Fig. 242.



schnitt nach AB des Längsschnittes Fig. 241; dieser selbst ist nach der Linie CD des Grundrisses genommen, Fig. 242 ist ein Aufriß, Fig. 243 ein Querschnitt nach der Linie EF des Grundrisses. Der Rost a braucht hier nicht gerade einen kellerförmigen Aschenfall zu haben (vergl. S. 434), wie auch kein solcher hier

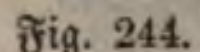
angegeben ist, weil man nicht so stark feuert; es ist aber doch besser, wenn ein solcher vorhanden ist, um das Feuer besser reinigen zu können. Die Feuerbrücke *b* braucht hier durchaus keine Schutzplatte und Luftcanal, da ein Schmelzen der Beschickung hier ja nicht stattfindet. Sie ist sehr hoch und oben abgerundet, aber etwas flacher als das Gewölbe, so daß der Spalt *c* am Rande nur 101 mm, im Centrum 152 mm hoch ist. Der Ofen hat zwei Arbeitsherde *d* und *e* aus hochkantig gestellten Chamotteziegeln; die Art, wie sie eingesetzt sind, ist aus der Zeichnung ersichtlich. Sie werden ohne Mörtel eingesetzt, ganz wie es bei dem Sodaofen S. 435 beschrieben worden ist. Der hintere Herd *e* ist 76 mm höher als der vordere *d*. Das Gewölbe zieht sich flacher als bei dem Sodaofen hin, und sein Widerlager an der Fuchsseite ist noch 0,609 m über der Ofensohle. Der Fuchs *h*, welcher in den Canal *i* mündet und mit einem stellbaren Register verschlossen ist, ist dicht unter dem Gewölbe angebracht. Auch dieses wirkt also dahin, daß die Flamme nicht so stark auf die Beschickung niedergezogen wird, wie man dies in anderen Fällen absichtlich haben will.

Fig. 243.

Der Ofen ist außen mit Eisenplatten bekleidet, was er übrigens nicht ganz so nöthig hat als ein Sodaschmelzofen, was doch aber immerhin zu seiner größeren Haltbarkeit und zum Zusammenhalten der Wärme beiträgt, und einmal angelegt, fast unbegrenzt lange ausdauert. Die Verankerung mit Säulen und Zugstangen ist natürlich auch hier nicht zu ersparen. Reparaturen kommen bei einem gut gebauten Calcinirofen nur sehr wenige vor, mit Ausnahme des Futters des Feuerraumes, welches natürlich von Zeit zu Zeit erneuert werden muß.

Es liegt auf der Hand, daß die Feuerung, wie sie hier abgebildet ist, keine sehr rationelle ist; muß aber eben dem zu verwendenden Brennmateriale angepaßt werden. Besonders günstig ist der Betrieb von Calciniröfen mit Gasfeuerung, weil man dabei von Flugasche nicht belästigt wird und den Ruß vermeiden kann, und weil man die Flamme und die Luft mit höchster Genauigkeit reguliren kann; in den deutschen Fabriken und an einigen Orten in Frankreich und England verfährt man denn auch nach dieser Methode. Eine Gasfeuerung (für Braunkohlen) von ausgezeichnet praktisch bewährter Art ist in den Figuren 244 bis 247 abgebildet, welche ich der Güte von Herrn Generaldirector Schaffner zu Außig verdanke. Ganz ähnliche Feuerungen lassen sich übrigens für Sodaöfen, Sulfatöfen, Schwefelsäure-Platinkessel, Dampfkessel u. s. f. verwenden. Hier bedeuten *a* die Glasschlitze, *b* Luftzutrittsöffnungen, *c* Luftzutrittsregulirung, *d* Oeffnungen zum Putzen der Gasschlitze, *e* Oeffnung zum Herausziehen der Schlacken, *f* Glimmerplatten, *g* Beobachtungsöffnungen, *h* Feuerbrücke, *i* Calcinirherd. Die Treppen von *x* bis *y* sind gewöhnlich mit Lehm zugeschmiert, sind also unnöthig.

Die Arbeit im Carbonirofen (um ihn als solchen von einem gewöhnlichen Calcinirofen direct zu unterscheiden) zerfällt in drei Stadien: das Trocknen, das eigentliche Carbonisiren oder „Reinigen“, und das Glühen. Man verarbeitet das schon in den Verdampfpfannen mit Sägespänen, am besten groben Nadelholzspänen, vermengte Rohsalz. Die Sägespäne geben später Kohlensäure zur Umwandlung des Aetznatrons und Sulfids in Carbonat ab, halten aber außerdem auch die Masse porös und gestatten so zugleich eine Oxydation von Sulfid durch heiße Luft. Das Trocknen findet hauptsächlich auf dem Vorwärm-


Fig. 244.

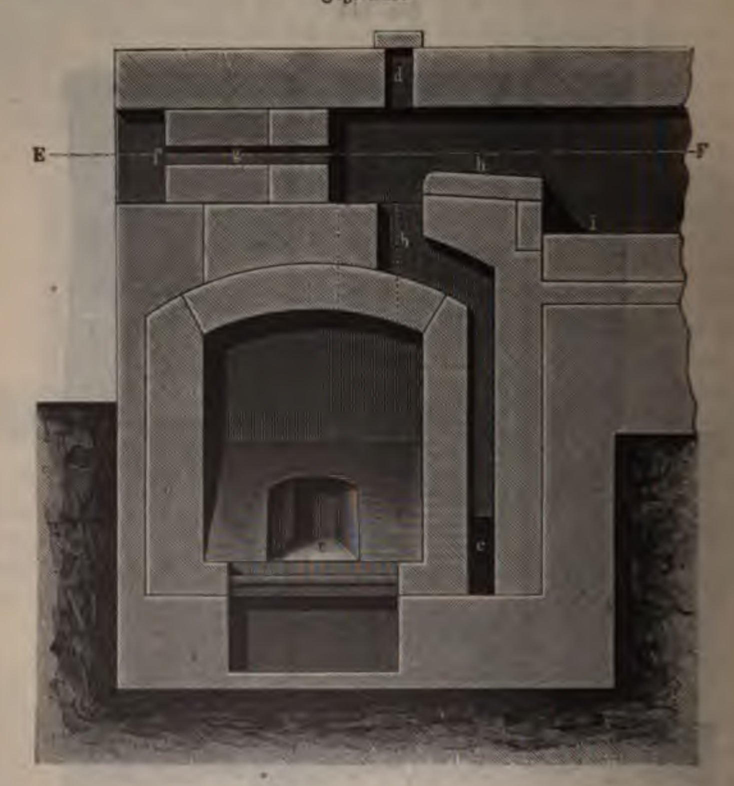


Herde *e* (Fig. 240 und 241) statt, während eine frühere Beschickung sich schon in *d* befindet; doch muß es noch fortgesetzt werden, wenn auch die Post von *e* schon nach *d* hinabgezogen worden ist. Gewöhnlich befindet sich auf jedem Herde so viel Rohsalz, um 750 bis 850 kg fertiges Sodasalz zu geben, und es wird alle 5 bis $5^1/_2$ Stunden eine Post fertig, so daß ein Ofen im Ganzen täglich 3000 bis 3400 kg Sodasalz giebt, bei einem Kohlenverbrauche von 1200 kg in derselben Zeit. Man rechnet meist einen Carbonirofen auf jeden Schmelzofen, obwohl man beim Forciren mehr Arbeit als dieses darin leisten kann. In den

Calciniröfen (finishing furnaces) in Lancashire, wo man ohne Sägespäne arbeitet, kann man das Doppelte obiger Beschickung durchsetzen.

Beim „Trocknen“ muß eine sehr gelinde Hitze angewendet werden, keinesfalls sichtbare Rothgluth, und halten die Arbeiter meist dabei die Arbeitsthür von d offen, um ja eine Ueberhitzung zu vermeiden. Namentlich muß man das Salz öfters von der Feuerbrücke nach den kälteren Theilen zu schaffen. Das Innere des Ofens ist in diesem Stadium durch die aufsteigenden Wasserdämpfe ganz undurchsichtig.

Fig. 245.



Wenn kein Wasserdampf mehr abgegeben wird, geht man an das „Carbonisiren“. Dies ist der schwierigste Theil der Arbeit; man muß jetzt bei etwas verstärktem Feuer arbeiten, aber immer noch bei schwacher Rothgluth, wenig über dem Schmelzpunkt des Bleies, aber doch etwas heißer, und muß durch gutes Durcharbeiten der Masse es verhindern, daß die schon früher verkohlten Sägespäne verbrennen, ohne auf alle Theile der Masse durch die aus ihnen sich entwickelnde Kohlensäure eingewirkt zu haben; auch darf die Masse nie zum Schmelzen oder auch nur zum Sintern kommen. Das Gelingen der Arbeit hängt also ausschließlich von der Geschicklichkeit des Arbeiters ab, und erfordert ebenso viel

Uebung und Fleiß, jedoch viel weniger körperliche Anstrengung, als die Schmelzofenarbeit. Man nennt am Tyne diese Arbeit auch das „Reinigen“ (cleaning),

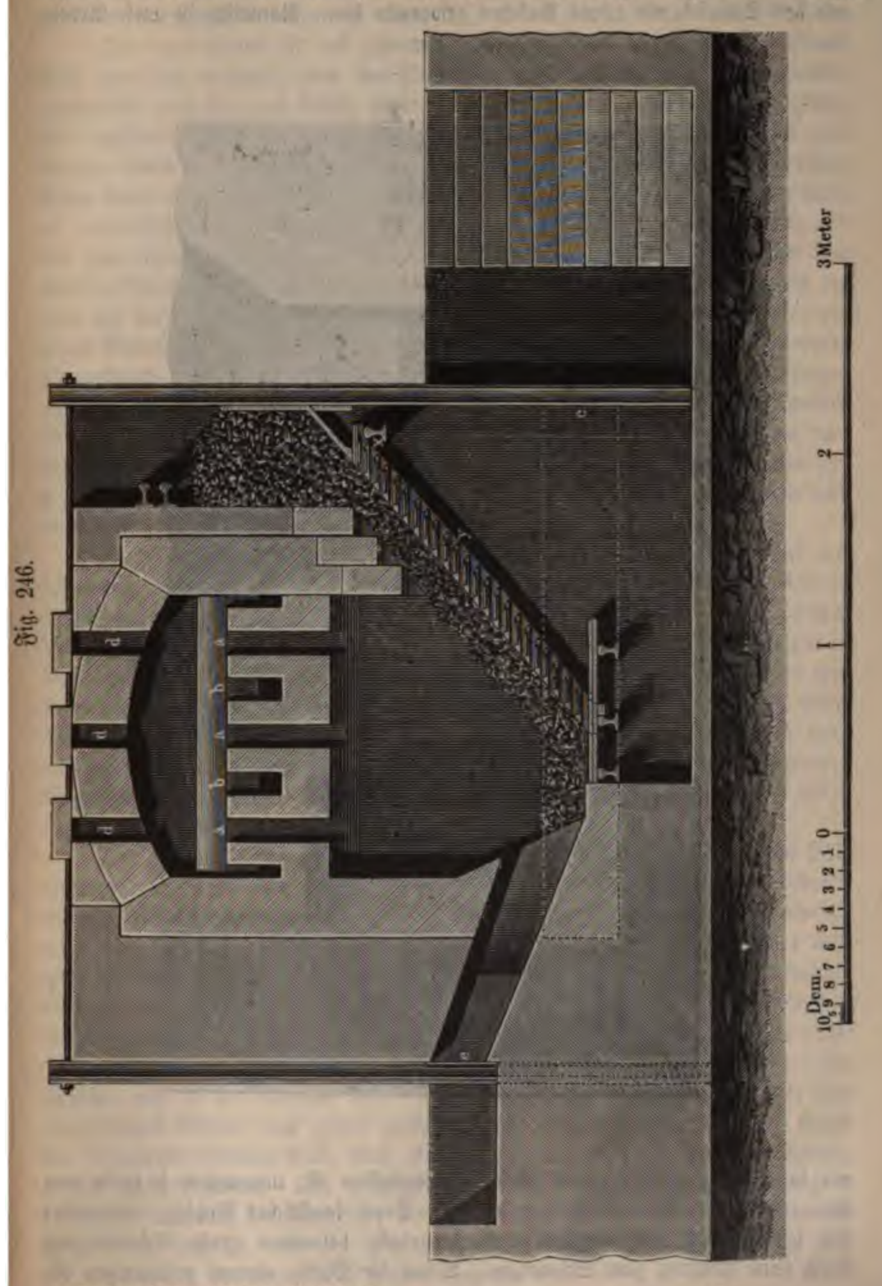
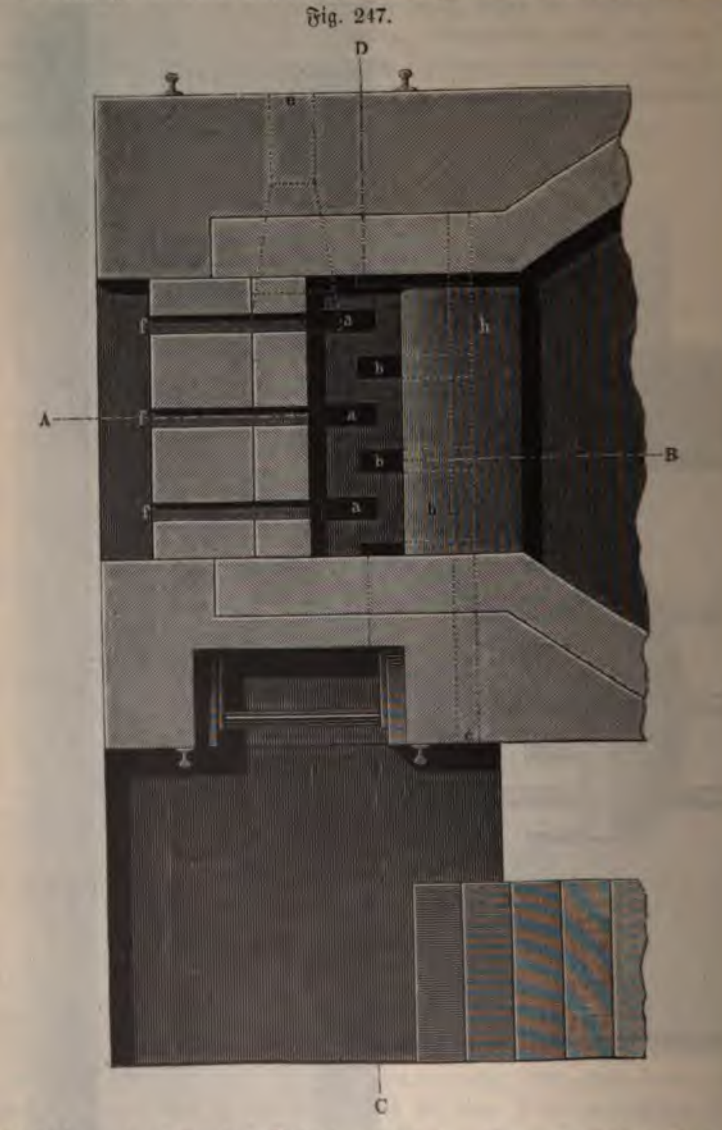


Fig. 246.

weil es fortgesetzt wird, bis die verkohlten Theilchen fast sämmtlich verbrannt sin
das kaustische Natron und Schwefelnatrium in Natriumcarbonat verwandelt sin
und das Sodasalz ein reines Ansehen gewonnen hat. Natürlich ist diese Arbe

Fig. 247.



um so leichter, je besser das Rohsalz ausgefallen ist, namentlich je freier
Aetznatron und Schwefelnatrium es ist. Stark kaustisches Rohsalz carboni
sich sehr schwer und langsam und verursacht besonders große Schwierig
durch seine Neigung zum Schmelzen. Wenn die Masse einmal geschmolzen

so läßt sie sich überhaupt nicht mehr von Schwefel reinigen, weil dann die Luft keinen Zutritt zu ihrem Innern mehr hat. Auch während dieses Stadiums bleibt die Arbeitsthür noch meist offen.

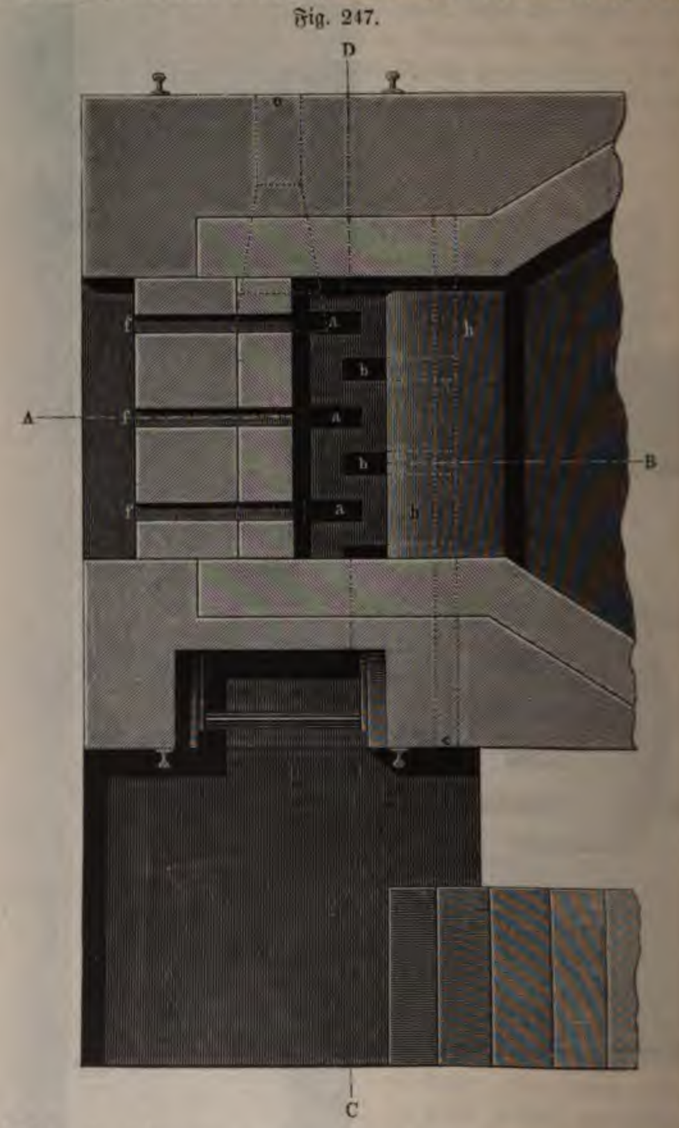
Die letzte Arbeit ist das „Feuern“ oder „Glühen“ (firing). Das Feuer wird jetzt sehr verstärkt, und das Sodasalz muß unter öfterem Durcharbeiten, namentlich auch mit dem Krähl, höher erhitzt werden, bis es zuletzt hellroth glüht; dies geschieht, um die feinen Kohlentheilchen völlig zu verbrennen und das Natriumsulfit und -thiosulfat völlig zu Sulfat zu oxydiren. Eine etwas kaustische Soda kann namentlich dieses letzte Stadium nicht aushalten, ohne zu erweichen; es „widersteht dem Feuer nicht“ und giebt daher nie so schönes Sodasalz als fast ganz ätznatronfreies Salz. Man bemerkt dies z. B. entschieden mehr bei dem aus der Vorderseite (dem Ofen zunächst) der Pfanne kommenden Rohsalze, als bei dem aus der Hinterseite (Fuchsseite) stammenden. Es ist aber unbedingt für ein gutes Sodasalz nöthig, daß es schließlich einer so heftigen Gluth ausgesetzt werde als möglich, weil sonst beim Auflösen desselben, in Folge der unvollständigen Zerstörung der organischen Substanz, nur trübe gefärbte, sich nicht klärende Lösungen erhalten werden; am schlimmsten ist dies bei der Fabrikation von Sodakrystallen. Auch wird erst in diesem Stadium das Ferrocyannatrium zerstört, und der dabei ausgeschiedene, graphitähnliche Kohlenstoff muß auch noch verbrannt werden.

Die Gezähe des „Carbonirers“ sind am Tyne folgende: Ein Spatel mit schmiedeisernem Kopf 0,432 × 0,152 m, 12 mm dick, mit Stiel von 3,65 m Länge und 31 mm Dicke. Ein eben solcher mit Kopf 0,609 × 0,101 m, 9 mm dick, am Ende etwas aufgebogen; Stiel wie der vorige. Ein Krähl 0,301 m breit, mit fünf Zähnen von 101 mm Länge und 25 mm Dicke; Stiel 22 mm dick. Eine Ausziehkrücke mit schmiedeisernem Kopf 0,301 × 0,178 m, Stiel 25 mm. Eine Ausziehschaufel mit eisernem Stiel, deren Kopf 0,457 m lang und 0,301 m breit, deren Stiel 2,44 m lang und 22 mm dick ist. Außerdem die gewöhnlichen Feuergeräthschaften, nebst einer Schlackenbrechstange von 1,83 m Länge und 31 mm Dicke.

Der atmosphärische Sauerstoff hat jedenfalls bei den Reactionen im Calcinirofen eine bedeutende Rolle zu spielen. Man findet factisch stets beinahe alles, manchmal das sämmtliche Schwefelnatrium der Rohlauge in dem Sodasalz nicht als Carbonat, sondern als Sulfat wieder. Die von Muspratt aufgestellte Behauptung, daß sich bei dieser Operation der Schwefel in irgend welcher Gestalt verflüchtige, ist entschieden, wenn überhaupt, nur in höchst beschränktem Maße richtig. Das Schwefelnatrium wird also fast gänzlich durch den Luftsauerstoff zu Sulfat oxydirt, und daher findet sich in dem Sodasalz viel mehr Sulfat, als in der Rohsoda oder selbst der Rohlauge. Selbst wenn, wie dies an einzelnen Stellen doch gewiß geschehen muß, etwas Sulfat durch die Kohle der Sägespäne reducirt wird, muß es später, namentlich bei dem letzten Glühen, wieder oxydirt werden. Die Sägespäne oder ihre kohligen Reste haben übrigens jedenfalls auch noch die Function, die Salzmasse porös und den Feuergasen zugänglich zu erhalten, und ein Sintern zu verhindern, so lange dies bei dem Ueberschuß von Aetznatron noch leichter eintritt.

weil es fortgesetzt wird, bis die verkohlten Theilchen fast sämmtlich verbrann
das kaustische Natron und Schwefelnatrium in Natriumcarbonat verwandel
und das Sodasalz ein reines Ansehen gewonnen hat. Natürlich ist diese

Fig. 247.



um so leichter, je besser das Rohsalz ausgefallen ist, namentlich je freier
Aetznatron und Schwefelnatrium es ist. Stark kaustisches Rohsalz carbo
sich sehr schwer und langsam und verursacht besonders große Schwier
durch seine Neigung zum Schmelzen. Wenn die Masse einmal geschmolzen

so läßt sie sich überhaupt nicht mehr von Schwefel reinigen, weil dann die Luft keinen Zutritt zu ihrem Innern mehr hat. Auch während dieses Stadiums bleibt die Arbeitsthür noch meist offen.

Die letzte Arbeit ist das „Feuern" oder „Glühen" (firing). Das Feuer wird jetzt sehr verstärkt, und das Sodasalz muß unter österem Durcharbeiten, namentlich auch mit dem Krähl, höher erhitzt werden, bis es zuletzt hellroth glüht; dies geschieht, um die feinen Kohlentheilchen völlig zu verbrennen und das Natriumsulfit und -thiosulfat völlig zu Sulfat zu oxydiren. Eine etwas kaustische Soda kann namentlich dieses letzte Stadium nicht aushalten, ohne zu erweichen; es „widersteht dem Feuer nicht" und giebt daher nie so schönes Sodasalz als fast ganz ätznatronfreies Salz. Man bemerkt dies z. B. entschieden mehr bei dem aus der Vorderseite (dem Ofen zunächst) der Pfanne kommenden Rohsalze, als bei dem aus der Hinterseite (Fuchsseite) stammenden. Es ist aber unbedingt für ein gutes Sodasalz nöthig, daß es schließlich einer so heftigen Gluth ausgesetzt werde als möglich, weil sonst beim Auflösen desselben, in Folge der unvollständigen Zerstörung der organischen Substanz, nur trübe gefärbte, sich nicht klärende Lösungen erhalten werden; am schlimmsten ist dies bei der Fabrikation von Sodakrystallen. Auch wird erst in diesem Stadium das Ferrocyannatrium zerstört, und der dabei ausgeschiedene, graphitähnliche Kohlenstoff muß auch noch verbrannt werden.

Die Gezähe des „Carbonirers" sind am Tyne folgende: Ein Spatel mit schmiedeisernem Kopf 0,432 × 0,152 m, 12 mm dick, mit Stiel von 3,65 m Länge und 31 mm Dicke. Ein eben solcher mit Kopf 0,609 × 0,101 m, 9 mm dick, am Ende etwas aufgebogen; Stiel wie der vorige. Ein Krähl 0,301 m breit, mit fünf Zähnen von 101 mm Länge und 25 mm Dicke; Stiel 22 mm dick. Eine Ausziehkrücke mit schmiedeisernem Kopf 0,301 × 0,178 m, Stiel 25 mm. Eine Ausziehschaufel mit eisernem Stiel, deren Kopf 0,457 m lang und 0,301 m breit, deren Stiel 2,44 m lang und 22 mm dick ist. Außerdem die gewöhnlichen Feuergeräthschaften, nebst einer Schlackenbrechstange von 1,83 m Länge und 31 mm Dicke.

Der atmosphärische Sauerstoff hat jedenfalls bei den Reactionen im Calcinirofen eine bedeutende Rolle zu spielen. Man findet factisch stets beinahe alles, manchmal das sämmtliche Schwefelnatrium der Rohlauge in dem Sodasalz nicht als Carbonat, sondern als Sulfat wieder. Die von Muspratt aufgestellte Behauptung, daß sich bei dieser Operation der Schwefel in irgend welcher Gestalt verflüchtige, ist entschieden, wenn überhaupt, nur in höchst beschränktem Maße richtig. Das Schwefelnatrium wird also fast gänzlich durch den Luftsauerstoff zu Sulfat oxydirt, und daher findet sich in dem Sodasalz viel mehr Sulfat, als in der Rohsoda oder selbst der Rohlauge. Selbst wenn, wie dies an einzelnen Stellen doch gewiß geschehen muß, etwas Sulfat durch die Kohle der Sägespäne reducirt wird, muß es später, namentlich bei dem letzten Glühen, wieder oxydirt werden. Die Sägespäne oder ihre kohligen Reste haben übrigens jedenfalls auch noch die Function, die Salzmasse porös und den Feuergasen zugänglich zu erhalten, und ein Sintern zu verhindern, so lange dies bei dem Ueberschuß von Aetznatron noch leichter eintritt.

so läßt sie sich überhaupt nicht mehr von Schwefel reinigen, weil dann die Luft keinen Zutritt zu ihrem Innern mehr hat. Auch während dieses Stadiums bleibt die Arbeitsthür noch meist offen.

Die letzte Arbeit ist das „Feuern“ oder „Glühen“ (firing). Das Feuer wird jetzt sehr verstärkt, und das Sodasalz muß unter öfterem Durcharbeiten, namentlich auch mit dem Krähl, höher erhitzt werden, bis es zuletzt hellroth glüht; dies geschieht, um die feinen Kohlentheilchen völlig zu verbrennen und das Natriumsulfit und -thiosulfat völlig zu Sulfat zu oxydiren. Eine etwas kaustische Soda kann namentlich dieses letzte Stadium nicht aushalten, ohne zu erweichen; es „widersteht dem Feuer nicht“ und giebt daher nie so schönes Sodasalz als fast ganz ätznatronfreies Salz. Man bemerkt dies z. B. entschieden mehr bei dem aus der Vorderseite (dem Ofen zunächst) der Pfanne kommenden Rohsalze, als bei dem aus der Hinterseite (Fuchsseite) stammenden. Es ist aber unbedingt für ein gutes Sodasalz nöthig, daß es schließlich einer so heftigen Gluth ausgesetzt werde als möglich, weil sonst beim Auflösen desselben, in Folge der unvollständigen Zerstörung der organischen Substanz, nur trübe gefärbte, sich nicht klärende Lösungen erhalten werden; am schlimmsten ist dies bei der Fabrikation von Sodakrystallen. Auch wird erst in diesem Stadium das Ferrocyannatrium zerstört, und der dabei ausgeschiedene, graphitähnliche Kohlenstoff muß auch noch verbrannt werden.

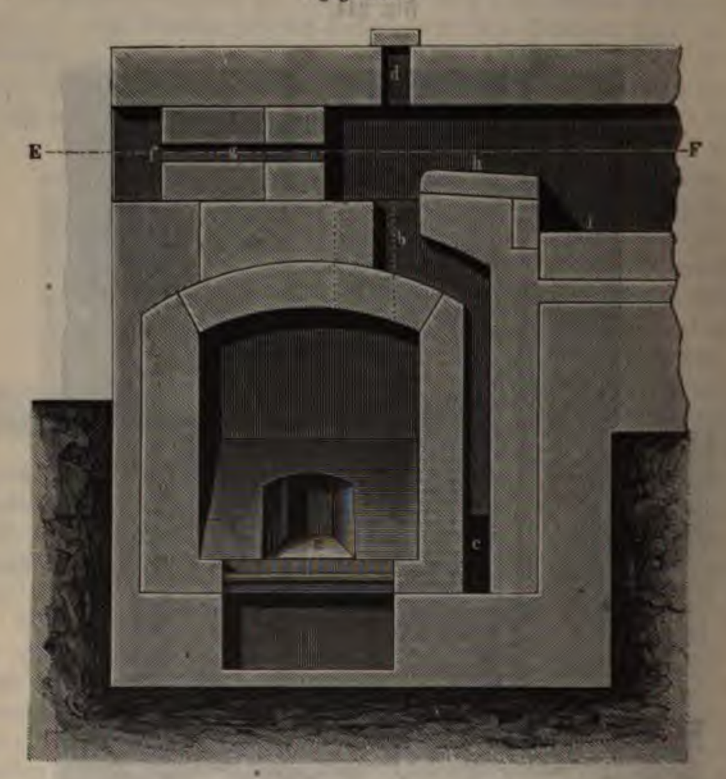
Die Gezähe des „Carbonirers“ sind am Tyne folgende: Ein Spatel mit schmiedeisernem Kopf 0,432 × 0,152 m, 12 mm dick, mit Stiel von 3,65 m Länge und 31 mm Dicke. Ein eben solcher mit Kopf 0,609 × 0,101 m, 9 mm dick, am Ende etwas aufgebogen; Stiel wie der vorige. Ein Krähl 0,301 m breit, mit fünf Zähnen von 101 mm Länge und 25 mm Dicke; Stiel 22 mm dick. Eine Ausziehkrücke mit schmiedeisernem Kopf 0,301 × 0,178 m, Stiel 25 mm. Eine Ausziehschaufel mit eisernem Stiel, deren Kopf 0,457 m lang und 0,301 m breit, deren Stiel 2,44 m lang und 22 mm dick ist. Außerdem die gewöhnlichen Feuergeräthschaften, nebst einer Schlackenbrechstange von 1,83 m Länge und 31 mm Dicke.

Der atmosphärische Sauerstoff hat jedenfalls bei den Reactionen im Calcinirofen eine bedeutende Rolle zu spielen. Man findet factisch stets beinahe alles, manchmal das sämmtliche Schwefelnatrium der Rohlauge in dem Sodasalz nicht als Carbonat, sondern als Sulfat wieder. Die von Muspratt aufgestellte Behauptung, daß sich bei dieser Operation der Schwefel in irgend welcher Gestalt verflüchtige, ist entschieden, wenn überhaupt, nur in höchst beschränktem Maße richtig. Das Schwefelnatrium wird also fast gänzlich durch den Luftsauerstoff zu Sulfat oxydirt, und daher findet sich in dem Sodasalz viel mehr Sulfat, als in der Rohsoda oder selbst der Rohlauge. Selbst wenn, wie dies an einzelnen Stellen doch gewiß geschehen muß, etwas Sulfat durch die Kohle der Sägespäne reducirt wird, muß es später, namentlich bei dem letzten Glühen, wieder oxydirt werden. Die Sägespäne oder ihre kohligen Reste haben übrigens jedenfalls auch noch die Function, die Salzmasse porös und den Feuergasen zugänglich zu erhalten, und ein Sintern zu verhindern, so lange dies bei dem Ueberschuß von Aetznatron noch leichter eintritt.

Calciniröfen (finishing furnaces) in Lancashire, wo man ohne Sägespäne arbeitet, kann man das Doppelte obiger Beschickung durchsetzen.

Beim „Trocknen“ muß eine sehr gelinde Hitze angewendet werden, keinesfalls sichtbare Rothgluth, und halten die Arbeiter meist dabei die Arbeitsthür von *d* offen, um ja eine Ueberhitzung zu vermeiden. Namentlich muß man das Salz öfters von der Feuerbrücke nach den kälteren Theilen zu schaffen. Das Innere des Ofens ist in diesem Stadium durch die aufsteigenden Wasserdämpfe ganz undurchsichtig.

Fig. 245.



Wenn kein Wasserdampf mehr abgegeben wird, geht man an das „Carbonisiren“. Dies ist der schwierigste Theil der Arbeit; man muß jetzt bei etwas verstärktem Feuer arbeiten, aber immer noch bei schwacher Rothgluth, wenig über dem Schmelzpunkt des Bleies, aber doch etwas heißer, und muß durch gutes Durcharbeiten der Masse es verhindern, daß die schon früher verkohlten Sägespäne verbrennen, ohne auf alle Theile der Masse durch die aus ihnen sich entwickelnde Kohlensäure eingewirkt zu haben; auch darf die Masse nie zum Schmelzen oder auch nur zum Sintern kommen. Das Gelingen der Arbeit hängt also ausschließlich von der Geschicklichkeit des Arbeiters ab, und erfordert ebenso viel

so läßt sie sich überhaupt nicht mehr [illegible] geringer, als man meistens
keinen Zutritt zu ihrem Innern mehr [illegible]
bleibt die Arbeitsthür noch meist offen. [illegible]lz abnorm kaustischen und

Die letzte Arbeit ist das „Feuern" [illegible]alz von äußerst schlechter
wird jetzt sehr verstärkt, und das Sodasalz [illegible]on im Carbonisirofen zu
namentlich auch mit dem Krähl, höher erhitzt [illegible] mit einem Salze von
dies geschieht, um die feinen Kohlentheilchen [illegible]ie mit b — c — d
Natriumsulfit und -thiosulfat völlig zu Sulfat zu [illegible] bezeichnete Sodasalz
Soda kann namentlich dieses letzte Stadium nicht [illegible] stets auf trockenes
es „widersteht dem Feuer nicht" und giebt daher [illegible]
fast ganz ätznatronfreies Salz. Man bemerkt dies z. B. [illegible]
aus der Vorderseite (dem Ofen zunächst) der Pfanne [illegible]
dem aus der Hinterseite (Fuchsseite) stammenden. Es ist [illegible]
gutes Sodasalz nöthig, daß es schließlich einer so heftigen [illegible]
als möglich, weil sonst beim Auflösen desselben, in Folge [illegible]
Zerstörung der organischen Substanz, nur trübe gefärbte, [illegible]
Lösungen erhalten werden; am schlimmsten ist dies bei der [illegible]
Sodakrystallen. Auch wird erst in diesem Stadium das Ferro[illegible]
stört, und der dabei ausgeschiedene, graphitähnliche Kohlenstoff [illegible]
verbrannt werden.

e Sodasalz
—
0,97
[illegible]86
[illegible]97

Die Gezähe des „Carbonirers" sind am Tyne folgende: Ein [illegible]
schmiedeisernem Kopf 0,432 × 0,152 m, 12 mm dick, mit Stiel [illegible]
Länge und 31 mm Dicke. Ein eben solcher mit Kopf 0,609 × 0,101 m, [illegible]
dick, am Ende etwas aufgebogen; Stiel wie der vorige. Ein Krähl [illegible]
breit, mit fünf Zähnen von 101 mm Länge und 25 mm Dicke; Stiel 22 mm
dick. Eine Ausziehkrücke mit schmiedeisernem Kopf 0,301 × 0,178 m, [illegible]
25 mm. Eine Ausziehschaufel mit eisernem Stiel, deren Kopf 0,457 m lang
und 0,301 m breit, deren Stiel 2,44 m lang und 22 mm dick ist. Außerdem
die gewöhnlichen Feuergeräthschaften, nebst einer Schlackenbrechstange von 1,83 m
Länge und 31 mm Dicke.

Der atmosphärische Sauerstoff hat jedenfalls bei den Reactionen im Calcinirofen eine bedeutende Rolle zu spielen. Man findet factisch stets beinahe alles, manchmal das sämmtliche Schwefelnatrium der Rohlauge in dem Sodasalz nicht als Carbonat, sondern als Sulfat wieder. Die von Muspratt aufgestellte Behauptung, daß sich bei dieser Operation der Schwefel in irgend welcher Gestalt verflüchtige, ist entschieden, wenn überhaupt, nur in höchst beschränktem Maße richtig. Das Schwefelnatrium wird also fast gänzlich durch den Luftsauerstoff zu Sulfat oxydirt, und daher findet sich in dem Sodasalz viel mehr Sulfat, als in der Rohsoda oder selbst der Rohlauge. Selbst wenn, wie [illegible] an einzelnen Stellen doch gewiß geschehen muß, etwas Sulfat durch [illegible] der Sägespäne reducirt wird, muß es später, namentlich bei dem [illegible] wieder oxydirt werden. Die Sägespäne oder ihre kohligen [illegible] jedenfalls auch noch die Function, die Salzmasse por[illegible] gänglich zu erhalten, und ein Sintern zu verh[illegible] Ueberschuß von Aetznatron noch leichter eintrit[illegible] weißen

Ein von Ward 1840 patentirtes Verfahren (Polyt. Journ. **104**, 62), wonach dem Rohsalze vor seiner Calcinirung 4 bis 7 Proc. Magnesiumcarbonat beigemischt werden sollte, das im Ofen seine Kohlensäure an das Aetznatron abgiebt und sich in Magnesia verwandelt, welche beim Auflösen der Soda zurückbleibt und zur Klärung beitragen soll, hat keine praktische Anwendung gefunden. Er wollte daneben die Sägespäne noch beibehalten.

An der Temperatur und dem Aussehen der Soda hat man meist genügende Anhaltspunkte, um zu beurtheilen, wenn die Operation beendigt ist. Wo es aber darauf ankommt, daß die organische Substanz absolut zerstört wird und nur ein Minimum von Aetznatron übrig bleibt, was namentlich für die Verwendung des Sodasalzes beim Wiederauflösen für Krystallsoda von großer Wichtigkeit ist, da ist es besser, eine directe Probe anzustellen, was der Vorarbeiter in folgender Weise thun kann. Er schüttet in ein cylindrisches Glas (z. B. ein Wasserglas) ein Viertel seines Volums von dem (dazu natürlich auf einer eisernen Schaufel u. dgl. abgekühlten) Sodasalz, füllt das Glas mit warmem Wasser und rührt sofort gut um, um das steinige Zusammenklumpen der Soda zu vermeiden. Dann läßt er das Glas kurze Zeit ruhig stehen; wenn die klare Flüssigkeit völlig wasserhell ist, so ist das Sodasalz von guter Qualität; ist aber die Flüssigkeit mehr oder weniger gelblich gefärbt, so wird sich dies auch später bei der Krystallsoda zeigen.

Ueber das Verhalten des Rohsalzes in der Verdampfpfanne mit Oberfeuer und dem Carbonirofen ist eine Arbeit von Moorhouse gemacht worden, welche, wie es scheint, nur in den Verhandlungen der Newcastle Chemical Society von 1871 (2, 17) zum Abdruck gekommen ist. Sie erstreckt sich leider für den Ofen nicht auf Salze von gewöhnlicher Beschaffenheit, sondern nur auf ein besonders schlechtes, stark schwefelhaltiges Salz. Aus den Beobachtungen über die Veränderungen der Laugen in den Pfannen kann man abnehmen, daß schon in diesen das Aetznatron theilweise in kohlensaures übergeht; während in den Laugen das erstere 12,9 bis 22,2 von dem kohlensauren ausmacht, so bleiben im Rohsalz nur noch 11,6 bis 17,6; die mittlere Abnahme der Kausticität in der Pfanne ist 4,7 Proc. des ganzen vorhandenen alkalimetrisch nachweisbaren Natrons. (Hierbei hat jedoch Moorhouse keine Rücksicht auf die Anhäufung von Aetznatron in den Mutterlaugen genommen, auf deren Rechnung obige Abnahme theilweise kommen muß.) Der Gesammtschwefelgehalt (als Na_2S, Na_2SO_4 und alle Zwischenstufen) nimmt in dem Rohsalz gegenüber der ursprünglichen Rohlauge nur ganz unbedeutend zu; etwa 0,04 bis 0,12 Proc., auf die Soda berechnet. Bei der weiteren Behandlung scheint noch etwas zu dem Gesammtschwefel zuzukommen, da der Schwefelüberschuß der calcinirten Soda gegen die ursprüngliche Lauge etwas höher ist; vielleicht liegt dies nur in der Schwierigkeit des Probeziehens beim Rohsalz; der Unterschied ist überhaupt sehr unbedeutend, nämlich ein Zuwachs von 0,10 bis 0,21 Proc. Schwefel von der Lauge bis zur fertigen Soda (zwei Fälle sind hier nicht berücksichtigt, einer bedeutend über, der andere bedeutend unter dem Durchschnittsresultat, als keinesfalls maßgebend). Dieser Unterschied repräsentirt also die ganze Verschlechterung, welche die Sodalauge in den Pfannen mit Oberfeuer durch mechanisch in sie geführtes Sulfat und durch den Schwefel-

gehalt der Feuergase erfahren hat, und ist wohl viel geringer, als man meistens von vornherein anzunehmen pflegt.

Genauere Beobachtungen wurden mit einem ganz abnorm kaustischen und schwefelhaltigen Rohsalze angestellt, welche ein Sodasalz von äußerst schlechter Qualität ergaben, aber es immerhin gestatteten, die Reaction im Carbonisirofen zu verfolgen. Der Ofen war um 5½ Uhr beschickt worden, mit einem Salze von der Zusammensetzung a; um 7 — 8 — 9 Uhr wurden die mit b — c — d bezeichneten Proben gezogen, und um 10¼ Uhr das mit e bezeichnete Sodasalz als nicht weiter carbonisirbar ausgezogen. Die Analysen sind stets auf trockenes Salz berechnet.

	a Rohsalz	b 1½ St.	c 2½ St.	d 3½ St.	e Sodasalz
Kohlenstoff (als Sägespäne) . .	1,11	0,32	0,38	0,10	—
Unlösliche Substanz	9,95	0,93	1,00	0,97	0,97
Na_2CO_3	78,30	79,04	80,05	81,07	81,86
$NaOH$	7,59	6,30	5,42	4,40	3,97
Na_2SO_4	7,71	9,12	10,27	10,85	11,06
Na_2SO_3	0,82	1,77	0,83	0,38	0,21
$Na_2S_2O_3$	1,05	Spur	—	—	—
Na_2S	0,33	Spur	Spur	Spur	Spur
Procente des unoxydirten Schwefels vom Totalschwefel	31	17	8,3	3,6	2,0
Procente des Na_2O, welches als $NaOH$ vorhanden war, vom Total-Na_2O	11,4	9,5	8,2	6,9	6,0

Es ergiebt sich hieraus, daß sowohl der unoxydirte Schwefel als das kaustische Natron regelmäßig abnehmen, der erstere jedoch viel schneller als das letztere; das Na_2S verschwindet sogar sehr bald bis auf eine Spur, ebenso das Thiosulfat; der unoxydirte Schwefel ist schließlich nur als Sulfid vorhanden und beträgt nur noch 2 Proc. des Gesammtschwefels, von dem 98 Proc. jetzt als Sulfat vorhanden sind, während am Anfang das Verhältniß 31 : 69 war. Dagegen ist, wie man sieht, das Aetznatron viel schwerer zu behandeln und bis zuletzt nicht vollständig zu entfernen. Ob und wieweit die Carbonisirung des Aetznatrons in dem Ofen dem Kohlenstoff der Sägespäne oder der Kohlensäure der Feuergase zuzuschreiben ist, läßt sich nicht entscheiden; doch reichten die 1,11 Proc. Kohlenstoff, welche von Anfang an vorhanden waren, zu der beobachteten Wirkung zu.

Man hat bemerkt, daß das Sodasalz häufig, auch wenn es ganz weiß aus dem Ofen gezogen worden ist, nach einiger Zeit an der Luft gelb wird. Es ist gar keinem Zweifel unterworfen, daß dies davon herkommt, daß das in der weißen

Ein von Ward 1840 patentirtes Verfahren (Polyt. Journ. **104**, 62), wonach dem Rohsalze vor seiner Calcinirung 4 bis 7 Proc. Magnesiumcarbonat beigemischt werden sollte, das im Ofen seine Kohlensäure an das Aetznatron abgiebt und sich in Magnesia verwandelt, welche beim Auflösen der Soda zurückbleibt und zur Klärung beitragen soll, hat keine praktische Anwendung gefunden. Er wollte daneben die Sägespäne noch beibehalten.

An der Temperatur und dem Aussehen der Soda hat man meist genügende Anhaltspunkte, um zu beurtheilen, wenn die Operation beendigt ist. Wo es aber darauf ankommt, daß die organische Substanz absolut zerstört wird und nur ein Minimum von Aetznatron übrig bleibt, was namentlich für die Verwendung des Sodasalzes beim Wiederauflösen für Krystallsoda von großer Wichtigkeit ist, da ist es besser, eine directe Probe anzustellen, was der Vorarbeiter in folgender Weise thun kann. Er schüttet in ein cylindrisches Glas (z. B. ein Wasserglas) ein Viertel seines Volums von dem (dazu natürlich auf einer eisernen Schaufel u. dgl. abgekühlten) Sodasalz, füllt das Glas mit warmem Wasser und rührt sofort gut um, um das steinige Zusammenklumpen der Soda zu vermeiden. Dann läßt er das Glas kurze Zeit ruhig stehen; wenn die klare Flüssigkeit völlig wasserhell ist, so ist das Sodasalz von guter Qualität; ist aber die Flüssigkeit mehr oder weniger gelblich gefärbt, so wird sich dies auch später bei der Krystallsoda zeigen.

Ueber das Verhalten des Rohsalzes in der Verdampfpfanne mit Oberfeuer und dem Carbonirofen ist eine Arbeit von Moorhouse gemacht worden, welche, wie es scheint, nur in den Verhandlungen der Newcastle Chemical Society von 1871 (2, 17) zum Abdruck gekommen ist. Sie erstreckt sich leider für den Ofen nicht auf Salze von gewöhnlicher Beschaffenheit, sondern nur auf ein besonders schlechtes, stark schwefelhaltiges Salz. Aus den Beobachtungen über die Veränderungen der Laugen in den Pfannen kann man abnehmen, daß schon in diesen das Aetznatron theilweise in kohlensaures übergeht; während in den Laugen das erstere 12,9 bis 22,2 von dem kohlensauren ausmacht, so bleiben im Rohsalz nur noch 11,6 bis 17,6; die mittlere Abnahme der Kausticität in der Pfanne ist 4,7 Proc. des ganzen vorhandenen alkalimetrisch nachweisbaren Natrons. (Hierbei hat jedoch Moorhouse keine Rücksicht auf die Anhäufung von Aetznatron in den Mutterlaugen genommen, auf deren Rechnung obige Abnahme theilweise kommen muß.) Der Gesammtschwefelgehalt (als Na_2S, Na_2SO_4 und alle Zwischenstufen) nimmt in dem Rohsalz gegenüber der ursprünglichen Rohlauge nur ganz unbedeutend zu; etwa 0,04 bis 0,12 Proc., auf die Soda berechnet. Bei der weiteren Behandlung scheint noch etwas zu dem Gesammtschwefel zuzukommen, da der Schwefelüberschuß der calcinirten Soda gegen die ursprüngliche Lauge etwas höher ist; vielleicht liegt dies nur in der Schwierigkeit des Probeziehens beim Rohsalz; der Unterschied ist überhaupt sehr unbedeutend, nämlich ein Zuwachs von 0,10 bis 0,21 Proc. Schwefel von der Lauge bis zur fertigen Soda (zwei Fälle sind hier nicht berücksichtigt, einer bedeutend über, der andere bedeutend unter dem Durchschnittsresultat, als keinesfalls maßgebend). Dieser Unterschied repräsentirt also die ganze Verschlechterung, welche die Sodalauge in den Pfannen mit Oberfeuer durch mechanisch in sie geführtes Sulfat und durch den Schwefel-

gehalt der Feuergase erfahren hat, und ist wohl viel geringer, als man meistens von vornherein anzunehmen pflegt.

Genauere Beobachtungen wurden mit einem ganz abnorm kaustischen und schwefelhaltigen Rohsalze angestellt, welche ein Sodasalz von äußerst schlechter Qualität ergaben, aber es immerhin gestatteten, die Reaction im Carbonisirofen zu verfolgen. Der Ofen war um $5^1/_2$ Uhr beschickt worden, mit einem Salze von der Zusammensetzung a; um 7 — 8 — 9 Uhr wurden die mit b — c — d bezeichneten Proben gezogen, und um $10^1/_4$ Uhr das mit e bezeichnete Sodasalz als nicht weiter carbonisirbar ausgezogen. Die Analysen sind stets auf trockenes Salz berechnet.

	a Rohsalz	b $1^1/_2$ St.	c $2^1/_2$ St.	d $3^1/_2$ St.	e Sodasalz
Kohlenstoff (als Sägespäne) .	1,11	0,32	0,38	0,10	—
Unlösliche Substanz	9,95	0,93	1,00	0,97	0,97
Na_2CO_3	78,30	79,04	80,05	81,07	81,86
$NaOH$	7,59	6,30	5,42	4,40	3,97
Na_2SO_4	7,71	9,12	10,27	10,85	11,06
Na_2SO_3	0,82	1,77	0,83	0,38	0,21
$Na_2S_2O_3$	1,05	Spur	—	—	—
Na_2S	0,33	Spur	Spur	Spur	Spur
Procente des unoxydirten Schwefels vom Totalschwefel	31	17	8,3	3,6	2,0
Procente des Na_2O, welches als $NaOH$ vorhanden war, vom Total-Na_2O	11,4	9,5	8,2	6,9	6,0

Es ergiebt sich hieraus, daß sowohl der unoxydirte Schwefel als das kaustische Natron regelmäßig abnehmen, der erstere jedoch viel schneller als das letztere; das Na_2S verschwindet sogar sehr bald bis auf eine Spur, ebenso das Thiosulfat; der unoxydirte Schwefel ist schließlich nur als Sulfid vorhanden und beträgt nur noch 2 Proc. des Gesammtschwefels, von dem 98 Proc. jetzt als Sulfat vorhanden sind, während am Anfang das Verhältniß 31 : 69 war. Dagegen ist, wie man sieht, das Aetznatron viel schwerer zu behandeln und bis zuletzt nicht vollständig zu entfernen. Ob und wieweit die Carbonisirung des Aetznatrons in dem Ofen dem Kohlenstoff der Sägespäne oder der Kohlensäure der Feuergase zuzuschreiben ist, läßt sich nicht entscheiden; doch reichten die 1,11 Proc. Kohlenstoff, welche von Anfang an vorhanden waren, zu der beobachteten Wirkung zu.

Man hat bemerkt, daß das Sodasalz häufig, auch wenn es ganz weiß aus dem Ofen gezogen worden ist, nach einiger Zeit an der Luft gelb wird. Es ist gar keinem Zweifel unterworfen, daß dies davon herkommt, daß das in der weißen

Soda vorkommende Eisenoxydulsalz in Eisenoxyd übergeht. Die Gesammtmenge von Eisen ist in vielen Fällen bei einem gelb werdenden Salze nicht größer, sondern sogar kleiner als bei einem weiß bleibenden; man kommt also schon dadurch auf den Gedanken, daß in dem letzteren eine Verbindung vorhanden sein muß, welche das Eisenoxydul vor Oxydation schützt. In der That fand man z. B. bei einem gelb werdenden Salze (a) und einem nicht gelb werdenden (b) durch Titriren der angesäuerten Lösung mit Chamäleon:

	Procente Fe	Procent Sauerstoff absorbirt
a)	0,020	0,0211
b)	0,018	0,0631

Die Wirkung des Chamäleons rührt von der Gegenwart von schwefligsaurem Natron her, und es ist gerade dieses, welches die Oxydation des Eisens und damit das Gelbwerden der Soda verhindert. Wenn man also nicht das Eisen vorher hat vollständig entfernen können, so kann man das Gelbwerden dadurch vermeiden, daß man absichtlich etwas mehr Schwefelnatrium in den Laugen läßt, welches dann Sulfit bildet. Dies gilt hauptsächlich vom „kaustischen Sodasalz", denn bei carbonisirtem Salz kann man das Eisen durch gutes Carbonisiren und völliges Absetzen schon vorher entfernen. Das von Ferrocyannatrium herrührende Eisen wird von dieser Betrachtung nicht betroffen.

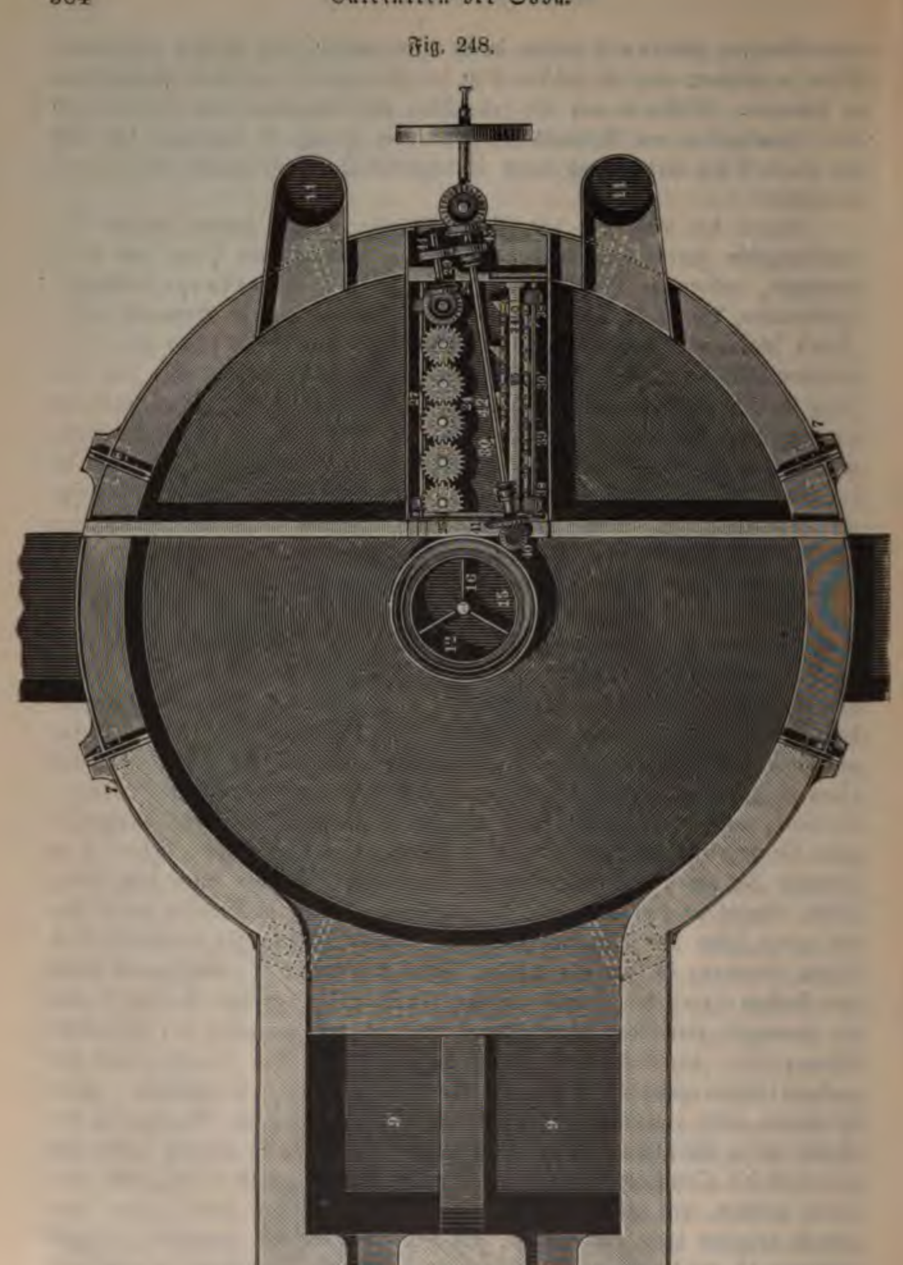
In Deutschland sollen manche Fabrikanten im Calcinirofen etwas Ultramarin zusetzen, um durch dessen Blau das Gelb der Soda zu Weiß zu compensiren, genau wie man es in der Papierfabrikation, Bleicherei und Glasfabrikation (in letzterem Falle mit Kobaltoxyd) macht. In England hat man versucht, dieselbe Wirkung durch Zusetzen von ganz wenig regenerirtem Braunstein schon in der Abdampfpfanne, aus welchem sich beim Glühen blaues mangansaures Natron bildet, zu erreichen.

Nach dem, was oben über die Schwierigkeit der Arbeit beim Carbonisiren mit Sägespänen gesagt worden ist, kann es nicht Wunder nehmen, daß man auch hier versucht hat, die Handarbeit durch mechanische Arbeit zu ersetzen. Die zu erfüllenden Bedingungen sind ja sehr einfache: Trocknen bei mäßiger Wärme, dann Zerkleinerung zu Pulver und Erhitzen auf höhere Temperatur unter oftmaligem Umwenden, um den Ofengasen Gelegenheit zur Wirkung zu geben. Aber es hat lange Zeit gedauert, ehe hier irgend welcher Erfolg erreicht wurde. 1863 wurde auf Veranlassung von Stevenson und Williamson ein sehr sinnreicher Apparat von Napier construirt und erbaut, welchem nur einige Worte gewidmet werden können, da er sich eben als ein Maschinenbauer-Apparat, aber nicht als chemischer Ofen erwies und nach sehr kostspieligen Versuchen wieder aufgegeben werden mußte. Er bestand aus einem eigenthümlichen Flammofen, dessen Sohle eine etwa 40° ansteigende Treppe vorstellte, deren einzelne Stufen durch eine Maschine fortwährend geschüttelt wurden. Oben endete die Treppe in einen großen Trichter mit einer Speisewalze. In dem Trichter und oben auf der Treppe wurde das Salz getrocknet und carbonisirte sich in der That auf seinem Wege nach abwärts vollständig; unten wurde es schließlich noch gesiebt und das Gröbere durch eine Walze gleich zerquetscht. Das Ganze wurde dann durch

einen Elevator gehoben und passirte durch einen zweiten, ganz ähnlich construirten Ofen, in welchem aber viel stärkere Hitze herrschte, um die eigentliche Calcinirung zu besorgen. Während nun der erste Theil der Operation, das Trocknen und das Imprägniren mit Kohlensäure, vollständig gelang, so verstopfte sich doch der zweite Ofen fortwährend durch schmelzendes Salz und erwies sich als unbrauchbar.

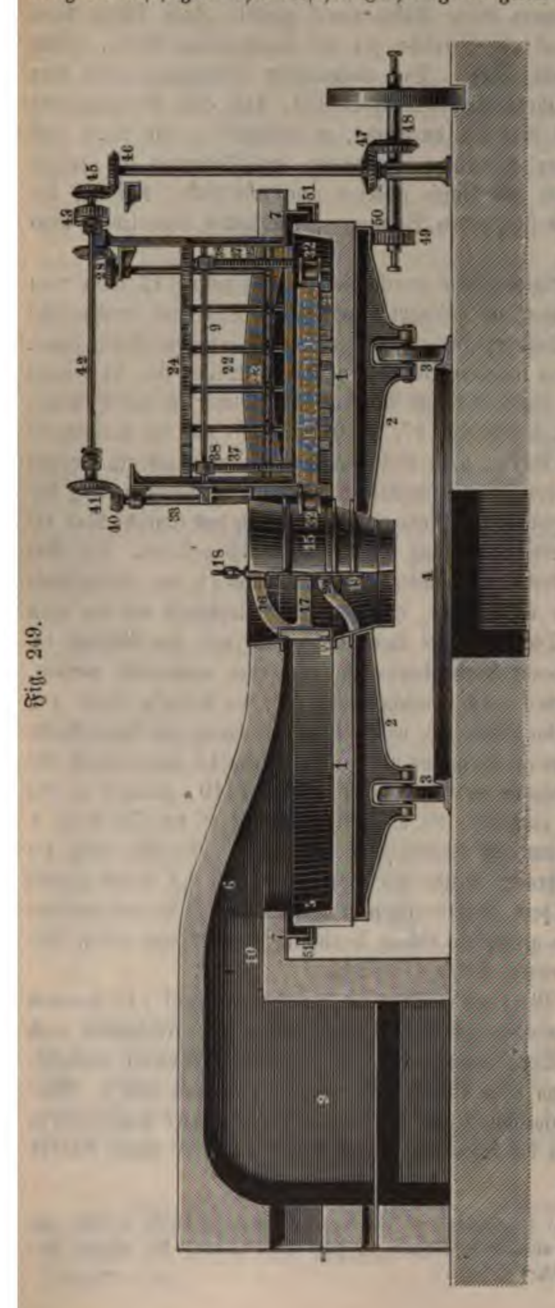
Später hat man aber das Ziel vollständig erreicht, indem man die für metallurgische Zwecke schon früher mit Erfolg angewendeten Oefen mit kreisförmigem, rotirendem Herde (vgl. z. B. Gibb und Gelsthorpe's Kupfer-Calcinirofen, Bd. I, S. 731) für den vorliegenden Zweck in Anspruch nahm. Zuerst scheint dies von Churchill geschehen zu sein; dann folgte eine Construction von Schofield (Engl. Pat. 1875, Nr. 511), welche schon fast alle Züge der jetzt üblichen Oefen enthält. Diese selbst sind von Mactear construirt worden (Engl. Pat. vom 17. Mai 1876, Nr. 2073), dessen einzige Neuerung gegenüber Schofield's Ofen die ist, daß er die Entleerung des Ofens, statt an der Peripherie, im Centrum bewerkstelligt. Außerdem kommt ihm aber das nicht geringe Verdienst zu, durch sehr solide Ausführung und energische Bemühungen den Ofen zu einem Apparate gestaltet zu haben, welcher allen Anforderungen entspricht, und welcher sich in den großen englischen und einigen continentalen Fabriken nicht nur für diesen, sondern auch für andere Zwecke (z. B. Calciniren der Ammoniaksoda) eingebürgert hat. Der Mactear'sche Ofen ist in Fig. 248 u. 249 im Horizontal- und Verticalschnitt abgebildet. Die kreisförmige Sohle 1 besteht aus Eisenblech, 6,09 m im Durchmesser, ausgefüttert mit feuerfesten Ziegeln, befestigt auf Rahmen 2, in welchen Räder 3 angebracht sind; die letzteren laufen auf einer kreisförmigen Schiene 4 unterhalb des Ofens. Die Ofensohle 1 hat einen aufstehenden Rand 5 von 0,533 m Höhe und wird von einem Gewölbe 6 überdeckt, welches auf gußeisernen, aus Kreissegmenten bestehenden Trägern 7 ruht, die ihrerseits auf Pfeilern 8 (durch punktirte Linien angedeutet) ruhen. Das Gewölbe hat auf 6 m Spannung nur 46 cm Höhe, ist aber dabei doch völlig stabil, obwohl es von oben fast flach aussieht. Es ist in Hebburn ebenso wie der ganze Ofen aus den ausgezeichnet feuerfesten Ziegeln der Glenboeg Fire Brick Company in Glasgow gebaut. Zwei Feuerungen 9 communiciren durch eine Passage 10 mit dem Raume zwischen der Ofensohle und dem Gewölbe 6, und die Feuergase entweichen durch zwei Canäle 11 fast gegenüber der Eintrittsöffnung 10. Zur Beschickung des Ofens dienen eine oder mehrere (nicht gezeichnete) Eintragungsöffnungen an passender Stelle im Deckgewölbe. Zum Ausleeren dient eine abgestutzt kegelförmige Oeffnung 12 im Mittelpunkte der Sohle (deren Eisentheil 1,06 m im Durchmesser hat), deren eisernes Futter bis unterhalb der Ofensohle hervorragt. Darüber befindet sich im Ofengewölbe eine etwas größere, mit Eisen ausgefütterte Oeffnung (1,22 m weit). Zum Verschlusse derselben dient ein eiserner, mit feuerfesten Steinen auswendig belegter Cylinder 15, welcher in der Verschlußstellung, wie der Querschnitt sie zeigt, auf der oberen Kante des Eisenfutters der Entleerungsöffnung 12 ruht, während sein Obertheil die Oeffnung 14 im Gewölbe 6 verschließt. Durch zwei im Innern des Cylinderventils 15 angebrachte Reihen von Armen 16 und 17 ist es an

Fig. 248.



einem Drehbolzen befestigt; vermittelst der oberen Arme 16 hängt es an der Kette 18, durch welche man es auf und nieder läßt; die unteren Arme 17 dienen

zur Befestigung einer Führungsstange 19, welche in der durch Arme in der Oeffnung 12 befestigten cylindrischen Führung 20 gleitet. Durch die Oeffnung 12 und das Ventil 15 kann die Luft frei von unten nach oben streichen, wodurch Ueberhitzung der Eisentheile vermieden wird. Wenn man den Ofen entleeren will, so wird das Cylinderventil 15 in die obere Oeffnung hinaufgezogen, und der Inhalt des Ofens dann in einen darunter stehenden eisernen Wagen ausgezogen.


Fig. 249.

Während der Arbeit rotirt die kreisförmige Sohle langsam und die Masse wird dabei fortwährend durch einen (schon von Schofield genau so angegebenen) Rührapparat gewendet. Dieser befindet sich zwischen der Centralöffnung und dem Sohlenrande an der Stelle, wo die beiden Abzugsfüchse einen Raum zwischen sich lassen, wird also vom Feuer gar nicht berührt. Er besteht aus einer Anzahl von Gabeln 21, befestigt am unteren Ende von stehenden Wellen 22, welche in einem Rahmen 23 durch Zahnräder 24 an ihrem oberen Ende in der Art mit einander verbunden sind, daß sie abwechselnd in entgegengesetztem Sinne rotiren. Die Gabeln 21 sind diametral angeordnet, und zwar so, daß ihre Arbeitszonen etwas über einander greifen, ohne daß jedoch die

Gabeln selbst einander im Wege sind. Der Rührapparat kann ganz ausgehoben oder mehr oder weniger gesenkt werden, indem der Rahmen 23 in senkrechten Führungen 25 auf einem festen Rahmenwerk gleitet. Zum Heben dient eine verticale Zahnstange und ein Getriebe auf der horizontalen Welle, welche durch eine Kurbel umgedreht wird. Die mechanische Bewegung wird dem äußersten der verticalen Rührer 22 dadurch ertheilt, daß eine Verlängerung desselben durch ein conisches Rad 28 durchgeht, in welchem er mit Nuth und Feder spielt, so daß er der verticalen Bewegung des Rahmens 23 folgen kann. Das Rad 28 arbeitet mit einem anderen conischen Rade, das auf der kurzen horizontalen Welle 29 sitzt, deren Bewegung, wie später beschrieben, ausgeführt wird.

Das Ausleeren der fertigen Masse durch die Centralöffnung 12 kann man durch Handarbeit bewerkstelligen; es geschieht jedoch in der That auf mechanische Weise durch eine Anzahl Schaber 30, welche an einer endlosen Kette sitzen, die durch Riemscheiben 32 am unteren Ende der verticalen Wellen 33, 34 bewegt wird. Diese Wellen 33, 34 sitzen in einem Rahmen 35, welcher in den Führungen 36 gleitet und durch die Zahnstange 37, das Getriebe 38 und die horizontale Welle 39 vermittelst einer Kurbel nach Belieben gehoben oder gesenkt werden kann. Die Bewegung wird dem Entleerungsapparat durch eine Verlängerung der Verticalwelle 33 mitgetheilt, welche mit Nuth und Feder durch das conische Rad 40 durchgeht, und somit die Verticalbewegung des Rahmens 35 gestattet. Die Bewegung erfolgt vermittelst des correspondirenden Zahnrades 41, der Horizontalwelle 42 und der Zahnräder 43 und 44, welches letztere gleichfalls auf der oben erwähnten Welle 29 sitzt. Die Welle 42 kann durch eine mit den Rädern 41 und 43 in Verbindung stehende Klauenkuppelung ein- oder ausgerückt werden, und sie wird ihrerseits getrieben durch conische Räder 45, die stehende Welle 46, die conischen Räder 47 und die Welle 48, welche ihrerseits durch eine Riemscheibe von der Maschine aus in Bewegung gesetzt wird. Die Welle 48 setzt zugleich die Ofensohle in rotirende Bewegung vermittelst des Getriebes 49, welches in die kreisförmige Zahnstange 50 eingreift, die an dem Rahmenwerk der Ofensohle 1 angebracht ist. Endlich ist um den aufstehenden Rand der Ofensohle noch die kreisförmige Rinne 51 angebracht, welche mit Soda oder auch mit Sand gefüllt ist, und in welche eine von dem kreisförmigen Gewölbeträger 7 herabkommende Rippe eintaucht, so daß ein genügend dichter Verschluß zwischen dem festen Gewölbeträger 7 und der rotirenden Sohle 1 entsteht.

Man kommt mit dem Mactear-Ofen im Ganzen etwa auf 110 Tonnen in einer sechstägigen Wochencampagne, wenn man wie früher gewöhnlich noch 2 Proc. Aetznatron in der Soda lassen will, aber nur auf 90 Tonnen wöchentlich, wenn man das Aetznatron so vollständig wie möglich entfernen will[1]). Man kommt jetzt am Tyne bei Anwendung von Sägespänen, also ohne Carbonisiren mit Gas, aber allerdings nur bei besonderer Sorgfalt, bis auf 0,25 Proc. NaOH

---

[1]) Mactear selbst spricht im Journ. of the Society of Arts 1878, p. 561 von 150 Tonnen in sechs Tagen, aber diese Angabe ist stark übertrieben; die obigen Angaben sind aus ganz authentischer Quelle.

in der Soda hinunter; man kann daher schließlich eine viel größere Hitze als früher erreichen und erhält dadurch auch eine weißere Soda. Das Product eignet sich daher namentlich ausgezeichnet für Krystallsoda, speciell deshalb, weil das Eisenoxyd in sehr dichtem Zustande ist und sich sehr leicht beim Auflösen absetzt; auch ist es erheblich dichter, als das mit Handarbeit calcinirte, so daß man ein Zehntel an Faßraum erspart. An Kohlen verbraucht man sicher nicht weniger, als bei Handarbeit, nämlich 40 Proc. vom Gewicht der Soda, ohne den Dampf zu rechnen[1]). Die Hauptersparniß ist aber diejenige an Arbeit; sie kostet nämlich nur 1 bis $1^1/_2$ Mk. pro Tonne, gegenüber $3^1/_2$ bis 4 Mk. bei den Handöfen; ein einziger mechanischer Ofen ersetzt am Tyne sechs Handöfen, in Lancashire, wo man ohne Sägespäne und mithin schneller arbeitet, etwas weniger.

Folgende von Mactear (a. a. O.) gegebene Tabelle zeigt das Fortschreiten der Reaction bei einer Operation, wobei alle Zahlen als Procente auf je 100 Thln. nutzbaren Natrons (Na_2O), also englischer Grädigkeit, berechnet sind.

Nr.	Zeit	NaOH	NaCl	$Na_2S_2O_3$	Na_2SO_3	Na_2SO_4	Aller Schwefel berechnet als Na_2SO_4	Na_2S	
	h m								
1	3 0	15,17	3,26	2,87	2,12	3,88	13,33	1,0406	Nasses Salz
2	3 30	13,25	3,29	4,69	0,53	3,81	13,33	{0,2582 / 0,10757	Beschickung ganz eingetragen, noch immer naß
3	4 0	11,20	3,18	4,60	1,00	3,80	13,48	0,0965	Feucht
4	4 30	5,40	3,28	0,86	3,75	7,31	13,43	0,06308	Trocken
5	5 0	2,87	3,28	0,72	1,44	10,37	13,38	0,0313	Ganz trocken
6	5 30	1,90	3,28	0,59	0,23	12,03	13,42	0,0126	Beinahe rothglühend
7	6 0	1,75	3,29	0,19	0,04	12,93	13,48	Spur	Rothglühend
8	6 30	1,61	3,28	nichts	0,04	13,39	13,48	nichts	—
9	7 0	1,46	3,28	—	0,04	13,40	13,49	—	—
10	7 30	1,31	3,28	—	0,04	13,45	13,45	—	—
11	8 0	1,31	3,28	—	0,04	13,45	13,45	—	—

Die Frage, ob nicht in dem Mactear'schen Ofen etwas mehr Soda als in Handöfen auf mechanischem Wege durch das continuirliche Umrühren in dem stark ziehenden Ofen verloren geht, ist noch nicht endgültig gelöst; der außerordentlich feinpulverige Zustand der Soda in dem Drehofen würde dies allerdings begünstigen, aber es scheint sich keinesfalls um erhebliche Beträge zu handeln.

---

[1]) Zwar behauptet Mactear a. a. O. eine Kohlenersparniß von 30 Proc., aber daran ist nicht zu denken; wenn auch im besten Falle etwas weniger Kohlen als beim Handofen zum Feuern selbst gebraucht werden, so geht doch mindestens ebenso viel für Dampf darauf.

Stevenson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 502) macht darauf aufmerksam, daß der Mactear-Ofen in Bezug auf das „Carbonisiren“ selbst nicht so günstig wie der Handofen ist, dessen fast immer offene Arbeitsthür mehr Luftzutritt behufs Oxydation des Schwefelnatriums und der Kohle gestattet. Ausführlichere Bemerkungen darüber macht Stuart (ebend. S. 607), der Obigem zustimmt, und darauf aufmerksam macht, daß in jenem Ofen viel dichte geschmolzene Massen entstehen, die sich nachher schlecht auflösen. Der Ofen kostet pro Tonne Soda mehr Anlagecapital als Handöfen, und $8^1/_2$ d. (= 68 Pfg.) pro Tonne Soda Reparaturen. Eine Ersparniß an Brennmaterial findet nicht statt. Dagegen wird die Soda besser „carbonisirt“, freier von Aetznatron und weißer; ferner viel dichter, so daß sie weniger Fässer erfordert, und auch das dichtere Eisenoxyd beim Auflösen für Krystallsoda sich schneller und vollständiger absetzt. Der Arbeitslohn ist 1 sh. pro Tonne Soda, gegenüber 3 sh. bei Handöfen; aber von dieser Ersparniß von 2 sh. muß die Hälfte abgezogen werden, für Capitalszinsen, Reparaturen und Dampf, so daß nur 1 sh. pro Tonne Ersparniß übrig bleibt.

Die Handelssoda.

Ein ordinäres calcinirtes Sodasalz (Secunda-Soda), so wie es nach der Beschreibung erhalten wird, soll schon in der Hitze, sicher aber beim Erkalten weiß, nicht gelb oder gar röthlich sein; so weiß wie raffinirte oder „prima“ Waare kann man es natürlich nicht verlangen. Uebrigens ist häufig ein gelbliches Sodasalz besser carbonisirt, als ein reines weißes; dies wird der Fall sein, wenn Eisenoxydsalze in größerer Menge vorhanden sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet; erst wenn durch stärkeres Calciniren die Salze in Eisenoxyd übergegangen sind, wird die gelbliche Farbe hervortreten (S. 582). Häufig ist die Farbe bläulich, was entweder von etwas Ultramarin oder von mangansaurem Natrium herkommen kann, welche sich ja schon in der rohen Soda bilden, aber, wie wir ebenda gesehen haben, neuerdings zuweilen sogar absichtlich zugesetzt werden. Wenn die Soda aber grau ist, so deutet dieses auf schlechtes Carbonisiren und Calciniren; sie wird dann meist viel Aetznatron und unoxydirte Schwefelverbindungen enthalten. Gutes Sodasalz soll nach dem Mahlen nur wenige schwarze oder rothe Punkte zeigen. Sein Gehalt an Aetznatron soll, außer bei „kaustischem Sodasalz“ oder „Casseler Soda“, 2 Proc. unter keinen Umständen übersteigen; wenn es für die Fabrikation von Krystallsoda bestimmt ist, so wird manchmal ein Maximum von 1 Proc. Na_2O als $NaOH$ verlangt, was bei mit Kohlensäure carbonisirten Laugen unschwer, aber dann gar nicht leicht innezuhalten ist, wenn, wie am Tyne, sämmtliche Mutterlaugen mit hineingearbeitet sind und mit Sägespänen, nicht mit Gas carbonisirt worden ist; nur bei Mactear's mechanischem Calcinirofen geht es leicht an. Schwefelnatrium darf in einer auch nur mittelmäßig calcinirten und carbonisirten Soda mit Bleipapier ꝛc. gar nicht nachzuweisen sein; eine Lösung von 1 g z. B., mit etwas Stärkelösung versetzt, soll durch den ersten Tropfen Jodlösung gebläut werden. Besser als Bleipapier ist eine alkalische Bleilösung

(Bleioxyd-Natron). Ganz geringe Mengen von niedrigeren Oxydationsstufen fehlen übrigens nie in einer Soda von eben beschriebener Herkunft, sind aber nur nachzuweisen, wenn man größere Quantitäten, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Man wird eine Secunda-Soda noch immer für völlig probehaltig ansehen, wenn sie nicht über 0,1 Proc. oxydirbare Schwefelverbindungen enthält; für die meisten Fälle schadet sogar das Zwei- oder Dreifache dieser Quantität gar nichts. Die genaueste analytische Methode für kleine Mengen von Schwefelnatrium ist die von Lestelle (vergl. S. 90).

Unterschwefligsaures Natrium (Thiosulfat) kann in einer calcinirten Soda nicht vorkommen, da es schon im Anfang der Glühperiode zerstört wird. Schwefligsaures Natrium kommt dagegen fast regelmäßig, wenn auch in sehr kleinen Quantitäten, in der Secunda-Soda des Handels vor; nachzuweisen durch Jodlösung oder andere bekannte Mittel.

Von unlöslichen Substanzen soll eine gute Secunda-Soda nicht mehr als 1 bis $1^1/_4$ Proc. enthalten; $1^1/_2$ Proc. ist schon als ein Maximum anzusehen. Sie bestehen größtentheils aus Calciumcarbonat, daneben auch etwas Thonerde, mit etwas Kieselsäure, aber nur minimale Mengen von Eisenoxyd, außer bei rothgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten.

Die Feuchtigkeit soll bei frischer Soda nicht $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc., und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proc. betragen. Bei 2 Proc. Feuchtigkeit ist die Soda häufig schon klumpig und mißfarbig.

Die beiden stets in der Soda vorkommenden indifferenten Salze, das Chlornatrium und Natriumsulfat, üben fast nie einen schädlichen, aber auch keinen nützlichen Einfluß aus, wenigstens in den Quantitäten, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich reducirter) Soda vorkommen, und werden daher im täglichen Verkehr nicht bestimmt, nur für besondere Zwecke. Es ist jedoch den Fabriken zu empfehlen, öfters genauere Analysen eines Durchschnittsmusters ihrer Production anzustellen; für die tägliche Controle genügt es aber, wenn die Arbeit jedes Mannes pro Schicht auf Alkalinität und bei nicht carbonisirten Laugen auch auf Aetznatron untersucht wird. Die Methoden für beide Fälle sind S. 86 ff. beschrieben.

Analysen von Handelssoda.

	Französische Sorten von carbonisirter und raffinirter Soda nach Tissandier (Monit. Scient. 1868, p. 979)					Französische Sorten von kaustischem Sodasalz nach Tissandier				Von Ringkuhl nach Unger	Liverpool, Muspratt und Danson: Secunda für Seife	Liverpool, Muspratt und Danson: Prima. Raffinirt für Spiegelgl.	Raffinirt	Glassoda nach Bolley
Natriumcarbonat	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20	82,47	88,09	84,54	81,67	62,13	77,08	78,55	98,20	80,64
„ hydroxyd	—	—	—	—	—	2,11	6,25	7,12	10,25	17,20	4,88	4,15	—	—
„ sulfid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,63?	—	—	0,55?
„ sulfit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—
„ sulfat	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35	8,80	1,62	2,15	2,50	8,66	5,11	1,70	0,35	0,65
„ chlorid	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99	4,32	2,43	3,50	4,11	3,41	7,13	5,62	0,99	7,66
„ silicat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,56	2,40	0,25	—	—
„ aluminat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,11	—	—	—	—
Calciumcarbonat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,33	—	0,07
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,27?	—	—
Unlösliches	0,12	0,22	0,08	—	0,06	0,12	0,11	0,21	0,09	0,62	0,66	0,48	0,06	1,29
Wasser	2,22	3,11	1,15	1,00	0,40	2,10	1,50	2,48	1,38	3,96	1,06	8,65	0,40	8,43

Der Fortschritt, welchen die Soda in den verschiedenen Reinigungsoperationen macht, geht recht deutlich aus den Tabellen von Brown (Liebig's Jahresb. 1847/48, S. 1052; Polyt. Journ. **111**, 343) hervor, doch muß man sagen, daß die betreffende Fabrik heutzutage keine große Ehre einlegen würde.

	Rohsalz uncalcinirt		Kaustisches Sodasalz daraus gewonnen		Kochsalz für carbonirte (calcinirte) Soda		Calcinirte (carbonirte) Soda		Durch Auflösen und Calciniren raffinirte Soda		Calcinirte Krystallsoda		Krystallsoda		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
Natriumcarbonat . .	68,907	65,513	71,614	70,461	79,641	80,918	84,002	83,761	84,314	84,721	98,120	97,984	36,47	36,93	
„ hydroxyd . . .	14,433	16,072	11,231	13,132	2,712	3,924	1,060	0,734	Spur	0,280	—	—	—	—	
„ sulfat	7,018	7,812	10,202	9,149	8,641	7,431	8,560	9,495	10,260	9,764	1,076	1,124	0,94	0,54	
„ sulfit	2,231	2,184	1,117	1,136	1,238	1,110	Spur	0,386	Spur	—	—	—	—	—	
„ hyposulfit . .	Spur	Spur	—	—	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ sulfid	1,314	1,542	—	—	Spur	0,230	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ chlorid	3,972	3,862	3,051	4,279	4,128	3,142	3,222	3,287	3,480	3,140	0,742	0,563	0,42	0,31	
„ aluminat . . .	1,016	1,232	0,923	0,734	1,176	1,014	1,013	0,620	0,632	0,716	—	—	—	—	
„ silicat	1,030	0,800	1,042	0,986	1,234	1,317	0,984	0,780	0,414	0,318	—	—	—	—	
Unlösliches	0,814	0,974	0,316	0,464	0,972	0,768	0,716	0,846	0,250	0,498	—	—	62,15	62,21	Wasser
	100,735	99,941	99,496	100,341	99,742	99,854	99,557	99,909	99,350	99,437	99,938	99,671	99,98	99,99	

Verschiedene der oben gegebenen Analysen sind mit großer Vorsicht aufzunehmen. Wenn z. B. in einer Soda 0,63 oder 0,55 Schwefelnatrium angegeben werden, so erscheint dies fast unglaublich hoch. In einer Soda, welche als raffinirt und speciell für (gegossenes) Spiegelglas bestimmt bezeichnet ist, soll 0,27 Proc. Eisenoxyd vorgekommen sein; dies ist völlig unglaublich. Bei den französischen Analysen sind das Silicat und Aluminat augenscheinlich in dem Carbonat mit inbegriffen. Die Wassermenge in einigen der Sorten beweist, daß es ganz alte Muster waren.

Ueberhaupt sind sämmtliche oben angeführte Analysen für den heutigen Standpunkt der Sodafabrikation nicht mehr maßgebend. Dies zeigt sich z. B. aus folgender Analyse einer Soda aus dem täglichen Betriebe der Chemischen Fabrik Griesheim (nach R. Hoffmann, Chem. Ind. 1879, S. 418):

Natriumcarbonat	98,20
Chlornatrium	0,10
Natriumsulfat	0,69
Sulfit und Thiosulfat	0,10
Unlösliches	0,11
Wasser	0,67
	99,87

Das Mahlen und Verpacken der Soda.

Der größte Theil der in den Handel gehenden Soda wird vorher gemahlen. Nicht nur hat sie in diesem Zustande ein viel besseres Aussehen als in ungemahlenem und ist für den Consumenten leichter zu behandeln, sondern die Kosten des Mahlens betragen auch viel weniger als die Extrakosten der Verpackung bei ungemahlener Soda, welche etwa 50 Proc. mehr Raum einnimmt. Nur das kaustische Sodasalz wird meist ungemahlen verkauft, weil es sich zu schwer mahlen läßt, vermuthlich wegen seiner Feuchtigkeit anziehenden Eigenschaft, denn auch gewöhnliches Sodasalz ist so viel schwerer zu mahlen, wenn es ganz kalt geworden ist und auch nur ein wenig Feuchtigkeit angezogen hat.

Zum Mahlen der Soda wendet man entweder Mühlen mit Bodenstein und aufrechtem Läufer (Kollermühlen) oder solche mit horizontalen Steinen, nach Art der Getreidemühlen, an. Bei den ersteren bestehen gewöhnlich sowohl die Bodenplatte als die Läufer aus Gußeisen. Sie liefern sehr schönes Product, aber viel weniger für gleichen Kraftverbrauch, als die horizontalen Mühlen, und sie erfordern es auch, daß das Mahlgut gesiebt werde, was im letzteren Falle fortfällt. Sie sind daher nur noch selten in Anwendung, außer allenfalls zum Zerdrücken der großen und harten Klumpen, welche den Steinen der horizontalen Mühlen sehr schaden.

Die fast allgemein üblichen horizontalen Mühlen sind ganz wie Getreidemühlen gebaut und brauchen hier nicht beschrieben zu werden; jedoch muß bemerkt werden, daß die französischen Quarzmühlsteine sich für diesen Zweck nicht gut eignen und daß fast immer die Mühlsteine aus blauer Lava dazu genommen

werden, welche von Andernach kommen. Sie sind zwar nicht ganz so hart wie die französischen Steine, widerstehen aber viel besser der heißen Soda, ohne zu springen.

Local mögen wohl auch Carr'sche Desintegratoren oder irgend andere der neueren Zerkleinerungsapparate zum Mahlen der Soda angewendet werden.

Das Mahlgut fällt stets direct in die Versandtfässer, welche auf einem beweglichen Untersatze stehen, der mittelst Rollen auf einer kleinen Eisenbahn läuft, so daß, wenn ein Faß voll ist, man es ohne Mühe auf seinem Untersatze fortschieben und ein anderes auf einem neuen Untersatze unterschieben kann. Es kommt nun aber sehr darauf an, wie das Faß gefüllt wird. Die gewöhnliche Dimension der Sodafässer im Tyne-District und in Glasgow ist 1,015 m Höhe und 0,815 m Durchmesser an der weitesten Stelle. Ein solches Faß, lose gefüllt, wie das Mahlgut von der Mühle hineinfällt, hält nur 300 bis 350 kg. Wenn man es aber von Zeit zu Zeit gut rüttelt und hin und wieder mit einem hölzernen Hammer klopft, so faßt es 550 bis 600 kg, zuweilen darüber, und das sollte man als Minimum verlangen. Man kann aber mit weniger Arbeit und Beschädigung der Fässer verfahren, wenn man an der Mühle eine ganz einfache Vorrichtung (ein Excenter) anbringt, wodurch dem Untersatze des Fasses fortwährend eine sanft rüttelnde Bewegung gegeben wird; alsdann fassen die Fässer bis 750 kg. Man muß übrigens für solche Belastung die Fässer auch stärker nehmen, und nicht nur aus kiefernen, sondern theilweise aus lärchenen oder eichenen Dauben anfertigen.

In Lancashire, wo man zum Verpacken der Soda sich häufig die bedeutend größeren, ganz eichenen Zuckeroxhofte (hogsheads) verschaffen kann, in denen der Rohzucker aus Westindien nach Liverpool importirt wird, bringt man oft über 1000 kg in ein Faß. Da beim überseeischen Transport nur der Raum, nicht das Gewicht bezahlt wird, so verpackt man daselbst in den größeren Fabriken die Soda mit Hülfe von mechanischen Vorrichtungen; während des Mahlens geht ein schwerer Stempel von etwa 300 mm Durchmesser in dem Fasse auf und nieder, und zu gleicher Zeit dreht sich der Untersatz des Fasses langsam um seine Achse, so daß jeder Theil des Fasses allmälig unter den Stempel kommt. Man bekommt dann bis 1250 kg in einen Oxhoft.

Fig. 250 (a. f. S.) zeigt eine einfachere, Fig. 251 eine etwas complicirtere Faßpackmaschine. In Fig. 250 ist das Faß auf der gußeisernen Plattform *b* mittelst Eisenpflöcken *cc* befestigt. *b* dreht sich um ein auf einer Steinunterlage befestigtes Charnier *d* und wird auf der anderen Seite durch eine von der Siebmaschine mitbewegte unrunde Scheibe *e* in schüttelnde Bewegung versetzt. Statt der unrunden Scheibe *e* kann man auch eine Rüttelscheibe von der Form Fig. 252 anwenden.

In Fig. 251 wird der Stampfer *a* durch zwei Scheiben *bb* bewegt, die an einem Theile ihres Umfanges abgeflacht sind, so daß sie, dort angekommen, den Stampfer fallen lassen, ihn aber immer gleich hochheben, das Faß mag leer oder voll sein. Die Plattform *c* dreht sich mittelst ihres äußeren Zahnkranzes um den Lagerzapfen *d*, so daß das Faß ebenfalls immer mitgedreht wird und der Stampfer allmälig immer andere Stellen trifft.

Eine neue Faßverpackungsmaschine ist von Büssing in Braunschweig construirt worden (Chem. Ind. 1879, S. 443; Original mit Zeichner im „Maschinenbauer" 1879, Heft 10, S. 158).

Kleinere (5 bis 600 kg haltende) Sodafässer sind meist aus Weichholz angefertigt; ein Vermischen von Weich- und Hartholzstäben hat wenig Zweck. Die Fässer werden am besten mit braunem Papier ausgelegt, um ein Verstäuben beim Schwinden des Holzes zu verhindern. Diesem Schwinden wird auch zweckmäßig durch öfteres leichtes Bewässern der Fässer auf Lager vorgebeugt; vor dem Versandt müssen die Reifen jedenfalls angezogen werden.

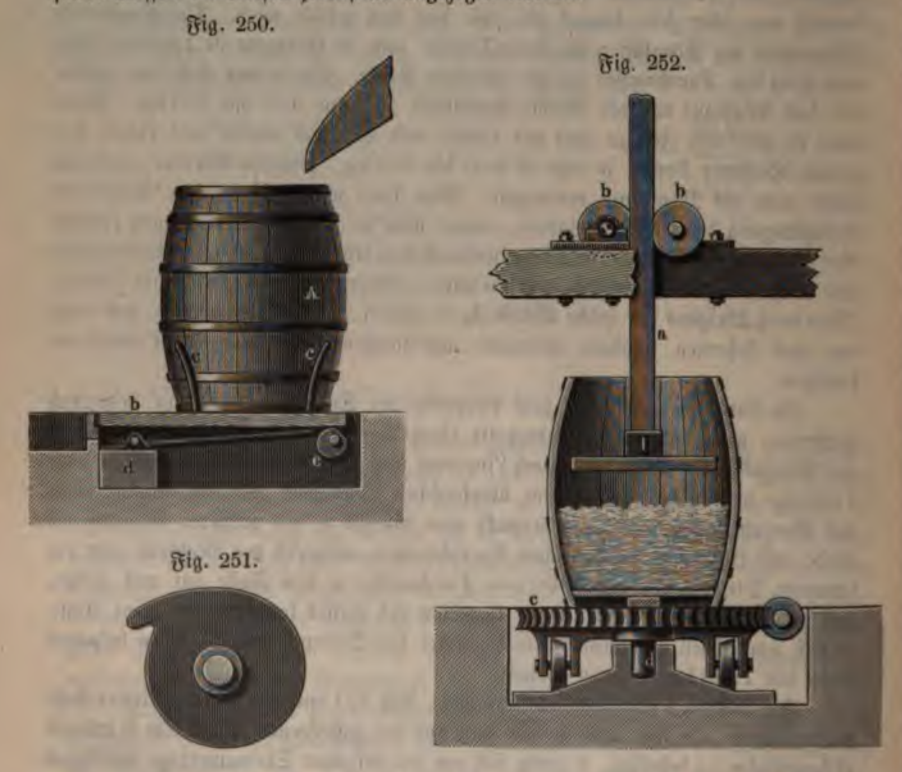


Fig. 250. Fig. 251. Fig. 252.

Da von den Käufern die Soda von sehr verschiedener Stärke verlangt wird, eine Fabrik aber nur eine oder zwei, selten drei verschiedene Stärken direct fabricirt, so wird oft die Aufgabe gestellt, eine stärkere Soda auf einen niedrigeren Grad zu reduciren. Dies geschieht wohl fast immer mittelst Kochsalzes, welches aber für diesen Zweck nicht mit seiner Feuchtigkeit angewendet werden darf, weil es dann das Mahlen der Soda zu sehr erschweren würde, sondern vorher in einem Flammofen (gewöhnlich in einem der Calciniröfen) bis zur völligen Entwässerung und Decrepitirung getrocknet werden muß. Man berechnet dann die zum Reduciren der Soda nöthige Quantität und setzt dieselbe während des Mahlens zu, am besten so, daß man schon vor dem Mahlen die entsprechenden Mengen

durch einander schaufelt und dann beide gemeinschaftlich durch den Elevator in den Mühlrumpf gehen läßt. Nur auf diese Weise kann man den unangenehmen Reclamationen entgehen, welche bei ungleichmäßiger Mischung erwachsen können. Je mehr die Soda reducirt werden soll, um so schwieriger ist natürlich eine ganz gleichmäßige Mischung.

In England und Schottland wendet man häufig zur Verringerung des Gehalts der Soda das sogenannte Kelpsalz an, welches beim Verarbeiten des Kelps auf Kalisalze und Jod gewonnen wird (s. Polyt. Journ. 175, 148). Dieses besteht zum größeren Theile aus Chlornatrium, enthält aber hinreichend Soda (auch wohl ein wenig Potasche), um 8, manchmal selbst 12 englische alkalimetrische Grade (= 13,7 bis 20,5 deutschen Graden) zu zeigen. Früher war das Kelpsalz so billig, daß das Chlornatrium darin gar nichts kostete und auch die darin enthaltene Soda noch etwas unter dem Verkaufspreis vollgrädiger Soda zu stehen kam; man verwendete also natürlich dieses Material lieber als frisches Kochsalz, welches man bezahlen mußte. Seitdem ist der Preis des Kelpsalzes gestiegen, und da jetzt auch das Kochsalz in ihm theilweise bezahlt werden muß, so lohnt in den meisten Fabriken der geringe noch bestehende Preisvortheil gegenüber dem Kochsalz nicht mehr, weil man natürlich bei Anwendung des Kelpsalzes, um die darin enthaltene Soda zu verwerthen, viel mehr als von Kochsalz zusetzen muß, und das Risico ungenügender Mischung dadurch vergrößert wird.

Gutes Kelpsalz enthält 8 bis 10 Proc. Na_2CO_3, 15 bis 16 Proc. Kalium- und Natriumsulfat, 8 bis 9 Proc. Wasser und 66 bis 68 Proc. Kochsalz.

Osann (Deutsch. Pat. Nr. 35438) will Soda speciell zum Gebrauche als Zuschlag bei der Entphosphorung des Eisens und zur Gewinnung des Phosphors dadurch vorbereiten, daß er sie in die Form eines Kugelstabes gießen läßt, dessen einzelne Kugeln leicht abgebrochen werden können.

Die Reinigung der Soda.
Raffinirte Soda.

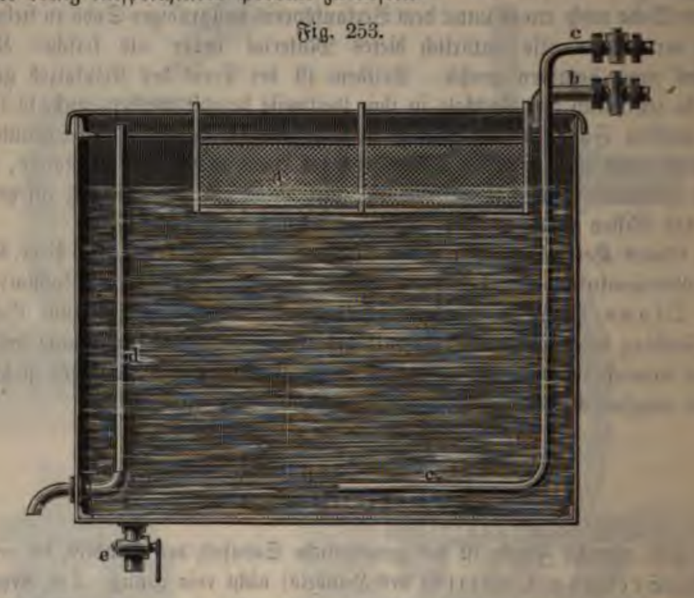
Für manche Zwecke ist das gewöhnliche Sodasalz des Handels, die calcinirte Soda (Secunda-Qualität des Handels) nicht rein genug. Der Aetznatron- und namentlich auch der Eisengehalt derselben sind in gewissen Fällen störend, überhaupt das, was in der Secunda-Soda als unlöslicher Rückstand beim Auflösen bleibt. Dies kommt namentlich da in Betracht, wo die Soda als Ganzes, ohne vorheriges Auflösen und Absitzen, angewendet werden muß, also vor allem in der Glasfabrikation; für die feinsten Glassorten, sowie für einige andere Zwecke wird daher eine raffinirte Soda (Prima-Qualität, englisch: White Alkali) verlangt. Nur selten kann man die hierfür nöthige Reinheit der Soda schon beim Eindampfen, Soggen ꝛc. der Rohlauge erreichen, und muß zu dem Umwege greifen, das Rohsalz zu calciniren und dann wieder aufzulösen. Die wesentlichsten Hindernisse der directen Gewinnung von reiner Soda bilden das, wenn einmal gebildet, nicht gut zu entfernende Ferrocyannatrium, welches erst durch Calcinirung zerstört werden muß, und die auch sonst nicht gut vermeidliche Einmischung von unlöslichen Substanzen. Seitdem das Péchiney-Verfahren

(S. 470) u. a. m. die Entfernung des Ferrocyans bewirkt hat, ist die Raffinirung der Soda für die meisten Fälle überflüssig geworden.

Schon wenn man die Laugen mit Kohlensäuregas und Sauerstoff behandelt (S. 519 ff.), so bekommt man sie um so viel reiner als beim Carbonisiren mit Sägespänen, daß man die Soda meist nicht erst zu raffiniren braucht; doch ist sie nie ganz so schön, als durch Calciniren und Wiederauflösen raffinirte Soda.

Eine besondere Raffinirung der Soda wird daher meist nur auf die durch Carbonisiren mit Sägespänen am Tyne und in Glasgow dargestellte Soda angewendet. Sie ist in der Theorie eine höchst einfache Operation, da sie nur in einem Auflösen, Klären, Eindampfen und Calciniren besteht, aber in der Praxis verlangt sie doch recht viel Aufmerksamkeit, um ein den Anforderungen des Handels völlig entsprechendes Product zu liefern.

Fig. 253.

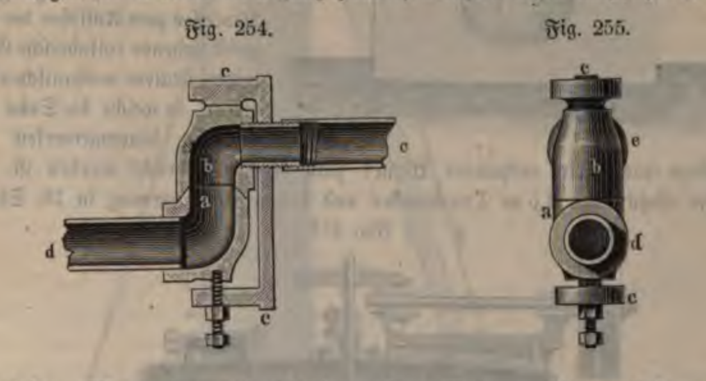


Die Soda wird dazu ungemahlen verwendet und zunächst aufgelöst. Zur Auflösung dienen verschiedene Methoden; sie sind identisch mit denen, welche bei der Fabrikation der Krystallsoda angewendet werden und sollen hier zugleich für diese mit beschrieben werden. In kleinen Fabriken hat man oft einfache viereckige oder runde Eisenkästen (Fig. 253), in welchen ein starkes Drahtsieb *a* so aufgehängt ist, daß seine Unterfläche sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet; ein Wasserrohr *b*, ein direct einmündendes Dampfrohr *c* und ein Ablaßheber oder Hahn vervollständigen den Apparat. Am besten ist zum Ablassen ein Ausführungsrohr *d* mit innerem, umlegbarem Schenkel, welcher für gewöhnlich nach oben gerichtet ist, aber beim Ablassen allmälig umgelegt wird, und es erlaubt, die klare Flüssigkeit von dem Schlamme abzuziehen. Ein großer Hahn *e* im Boden dient zum Abziehen des Schlammes. Statt des einfachen Umlegrohres *d*, welches aus gewöhnlichen Gasknieſtücken ꝛc. zusammengesetzt ist, kann man auch haltbarere

Vorrichtungen anwenden, wie eine solche in Fig. 254 im Durchschnitt und in Fig. 255 von oben gesehen abgebildet ist, bestehend aus zwei Kniestücken *a* und *b* von Gußeisen, deren einander zugekehrte Ränder wie ein Ventilsitz und Ventil auf einander geschliffen sind; diese werden durch die Schraubenzwinge *c* zusammengehalten; das eine Knie mündet in ein kurzes Rohrstück *d*, welches in die Wand des Gefäßes eingefügt ist, das andere trägt ein längeres, aufrechtes Rohr *e*. Wo später solche Umlegrohre erwähnt werden, kann man auch stets die hier gezeichnete oder eine ähnliche Vorrichtung anwenden.

Man füllt den Kasten bis zur Höhe des Siebes mit Wasser (wenn man warmes Wasser dazu disponibel hat, ist es um so besser) und läßt Dampf einströmen, bis es kocht; dann bringt man die aufzulösende Soda allmälig auf das Sieb und überläßt sie der Auflösung. Das Kochen bewirkt zugleich ein gutes Umrühren der Flüssigkeit, was trotz des Einhängens des Siebes von oben doch immer nöthig ist, weil viel feines Pulver durch das Sieb auf den Boden fällt. In kochendem Wasser ist freilich nicht so viel Soda löslich als in weniger heißem; aber da man ohnehin wegen des Klärens die Lösung ziemlich abkühlen lassen muß, so ist dies

Fig. 254. Fig. 255.



um so besser. Man geht gewöhnlich bis zu einem Volumgewicht der Lösung von 1,270 bis 1,280 = $30^1/_2$ bis $31^1/_2{}^0$ Baumé, heiß gemessen. Häufig setzt man während der Lösung ein wenig zu Brei aufgerührten Chlorkalk zu, etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Proc. vom Gewichte der Soda; dieser hat die doppelte Wirkung, etwa vorhandene Eisenoxydulsalze zu oxydiren, das Natriumsulfit oder Schwefelnatrium in Sulfat zu verwandeln, und die organischen, färbenden (humusartigen) Substanzen zu zerstören. Das Eisenoxyd wird sofort durch die Soda als Hydrat niedergeschlagen und trotz seiner sonst meist so unbequem gelatinösen Form ohne Schwierigkeit beseitigt, da der gleichfalls niederfallende kohlensaure Kalk es einhüllt und ein schnelles Absetzen bewirkt. Selbstverständlich geht eine dem Chlorkalk entsprechende Menge Soda in Chlornatrium über, so daß die Stärke der raffinirten Soda dann etwas geringer als die des ursprünglich angewendeten Sodasalzes ist, trotzdem die unlöslichen Substanzen aus ersterem entfernt worden sind. Es ist jedenfalls vorzuziehen, schon von vorn herein eine so gut calcinirte Soda anzuwenden, daß sie eine völlig farblose Lösung giebt (siehe S. 580); man braucht dann überhaupt keinen Chlorkalk anzuwenden.

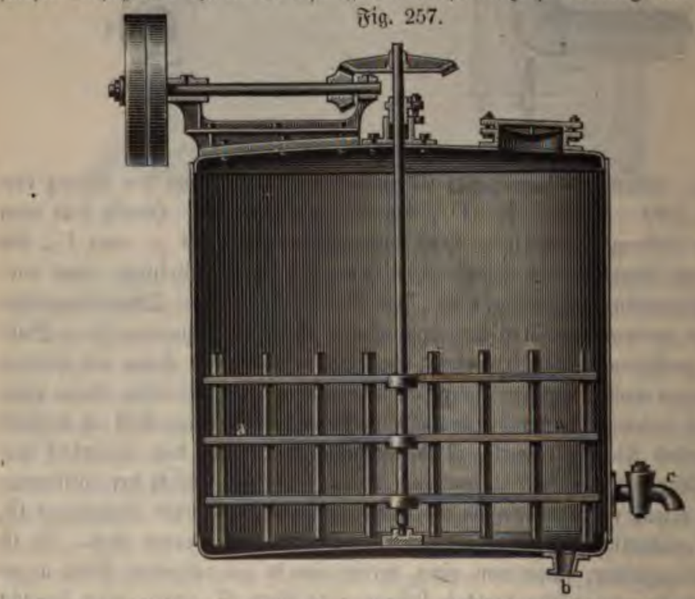
In Frankreich wendet man in kleineren Fabriken zum Auflösen der Soda, um daraus Krystallsoda zu machen, tiefe, conische Kessel *A*, Fig. 256, an, welche zuweilen noch mit freiem Feuer, öfter aber durch eingeleiteten Dampf geheizt werden. *B* ist das Wasserrohr, *C* das Dampfrohr, *D* ein Kasten von gelochtem Eisenblech, welcher an zwei Ketten hängt und daher leichter auf und ab bewegt und dem Niveau der Flüssigkeit angepaßt werden kann, als das (für größeren Betrieb bestimmte) Sieb in Fig. 253.

Fig. 256.



In größeren Fabriken wendet man zur Beschleunigung des Processes zum Auflösen der Soda meist stehende cylindrische Gefäße mit verticalem mechanischen Rührer an, in welche die Soda direct allmälig hineingeworfen wird, nachdem das darin enthaltene Wasser zum Kochen gebracht worden ist. Ein solches Gefäß von 2,5 m Durchmesser und 1,8 m Höhe vermag in 16 Stunden

Fig. 257.



40 Tonnen Soda aufzulösen. Man füllt am besten das Gefäß zur Hälfte mit heißem Wasser und setzt dann allmälig die Soda und mehr Wasser zu, unter

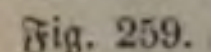
fortwährendem Umrühren durch das Rührwerk und Einströmen von Dampf, bis die obige Stärke erreicht ist.

Fig. 258.

Fig. 257 zeigt die gewöhnliche Einrichtung eines solchen Rührwerkes. Das Gefäß kann aus Gußeisen oder (bequemer) aus Schmiedeeisen bestehen; der

Rührer ist mit den nöthigen Flügeln *aa* versehen. Am Boden ist ein Schlammventil *b*, an der Seite ein Auslaß für die (theiweise) klare Lauge *c*. Die Soda wird durch ein Mannloch *d* im Deckel eingeführt. Ein Wasserrohr und Dampfrohr treten ebenfalls durch den Deckel außerhalb der Rührflügel ein.

Ein von Hausamann (Polyt. Journ. **213**, 129) vorgeschlagener Apparat ist meines Wissens nicht im Großen angewendet worden; bei diesem soll der durch zwei gekreuzte Röhren nahe am Boden des Gefäßes einströmende Dampf das Dampfrohrkreuz nach Art eines Segner'schen Rades ohne mechanische Vorrichtung drehen, wobei natürlich der aufrechte Schenkel sich in dem äußeren Dampfrohre in einer Stopfbüchse drehen muß; unten an dem Rohrkreuz nachschleppende Ketten (wie schon längst in Maischbottichen 2c. gebräuchlich) sollen den Bodenschlamm stets fortwährend aufgerührt erhalten.


Fig. 259.



An manchen Orten findet man halbcylindrische Auflösungskessel mit horizontaler Rührwelle; diese sollen sehr gut arbeiten.

Ein sehr zweckmäßiger, continuirlich wirkender Auflösungsapparat, welcher in der Fabrik von Gebrüder Schnorf zu Uetikon am Zürichsee fungirt, ist in Fig. 258 (a. v. S.) abgebildet. Ein Cylinder von Eisenblech, 4 m hoch und 0,84 m weit, oben offen, unten geschlossen und mit einem falschen Siebboden ziemlich dicht über dem echten Boden versehen, ist mit der Soda ganz gefüllt. Unter dem Siebboden münden sowohl das Wasserrohr *a* (35 mm weit) als das Dampfrohr *b* (30 mm). Dadurch wird eine Lösung von Soda erzeugt, welche, sowie sie in dem Cylinder aufsteigt, immer stärker wird, und bei *c* endlich durch ein 60 mm weites Rohr als gesättigte Lauge abfließt; zugleich filtrirt sie sich in dem Gefäße selbst zum guten Theil. Oben wird durch ein Paternosterwerk *d* stets neue calcinirte Soda aufgeschüttet, im Verhältniß, wie solche aufgelöst wird; der Aufsatz *e* dient dazu, um das Herausfallen des aufgeschütteten Sodasalzes zu verhüten. Der Ablaßhahn (60 mm weit) dient zum Entleeren des ganzen Apparates, wenn derselbe stillstehen oder gereinigt werden soll.

Ein dem obigen Principe sehr ähnlicher Auflösungsapparat ist derjenige von Küsel (Deutsch. Pat. Nr. 20734), bei dem Abgangsdampf in Verwendung gebracht wird, unter Benutzung der bekannten Erscheinung, daß Dampf von niedrigerer Temperatur als der Siedepunkt einer Flüssigkeit diese doch zum Kochen bringen kann. In das Gefäß *A* (Fig. 259) wird durch die Oeffnung *h* das Lösungsmittel bis zum Niveau *ss* eingeführt. Dann wird die Centrifugalpumpe *C* in Bewegung gesetzt und dadurch die Flüssigkeit von der Oberfläche weg in den Condensator *B* geführt, in den durch *d* Dampf eintritt, der durch die Siebe *cc* in innige Berührung mit der Flüssigkeit gebracht wird. Die heiße Flüssigkeit läuft fortwährend durch *e* unter den falschen Boden *f* und löst im Aufsteigen immer mehr Salz auf.

Wenn bei der gewöhnlichen Construction die nöthige Stärke der Flüssigkeit in dem Auflösungsgefäße erreicht ist, sperrt man den Dampf ab, stellt den Rührapparat, wenn ein solcher vorhanden ist, still, und läßt einige Stunden absitzen; dann zieht man die Lösung, am besten mittelst des umlegbaren Rohres *d* (Fig. 253), so gut wie möglich von dem Schlamme ab, zunächst in die Klärgefäße. Der Schlamm wird manchmal über mehrere Operationen in dem Auflösungsgefäße gelassen, je nach seiner Menge; schließlich muß er aber doch immer entfernt werden. Er besteht aus Calciumcarbonat, Thonerdesilicat, Eisenoxyd, Sand rc., enthält aber noch eine Menge von Soda aufgesaugt. Das einfachste Mittel, um letztere zu gewinnen, scheint auf den ersten Augenblick das, diesen Schlamm mit in die Auslaugeapparate für Rohsoda zu bringen; aber er verstopft diese sehr bald und verursacht unregelmäßige Function, er muß daher für sich ausgelaugt werden, was ja auch eine reinere Lauge ergiebt. Man thut dies durch ein- oder zweimaliges Aufkochen mit Wasser, Absetzen und Decantiren; die erhaltenen Waschwässer werden beim Auflösen neuer Soda verwendet. Diese Operation ist eine ziemlich lästige; durch Anwendung entweder einer Filterpresse oder eines Filters aus porösen Steinen, Sand u. dgl. mit Herstellung eines Vacuums unter demselben (wie bei kaustischer Soda) kann sie bedeutend erleichtert werden. Bisweilen verwendet man ihn, indem man ihn beim Schmelzen der Rohsoda wieder mit zusetzt.

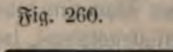




Fig. 260.

Die aus den Auflösungsgefäßen kommende Lösung muß zunächst völlig abgeklärt werden; denn von einer sorgfältigen Trennung des Löslichen von dem Unlöslichen hängt das Gelingen der Operation wesentlich ab. Man erlangt dies durch 12- bis 24 stündige Ruhe und sorgfältiges Abziehen von dem Niederschlage; der Sicherheit wegen kann man das innere Ende des Abzugsrohres in einer Art Siebtrommel, Fig. 260, enden lassen, welche mit einem doppelten Sack von dichtem Baumwollenzeug überzogen ist, durch den also die feinen noch suspendirten Theilchen filtrirt werden; da hier nicht der gesammte Niederschlag auf dem Filter ruht, so verstopft sich dieses nicht so leicht und fungirt viel besser, als ein gewöhnliches Filter. Letztere trifft man in irgend wie größeren Fabriken nie an, weil sie bei intensiver Arbeit fortwährend versagen.

Ein recht gutes continuirlich wirkendes Klärungsmittel ist die langsame Passage durch lange Leitungen. Wenn man die Lauge an einem Ende eines langen und ziemlich geräumigen Behälters, z. B. eines der Länge nach halb durchgeschnittenen Dampfkessels einfließen läßt, so verlangsamt sich der Strom in demselben so sehr, daß beim Ausfließen aus dem anderen Ende schon fast alle suspendirten Theilchen abgesetzt sind (ähnlich wie bei Flüssen, welche durch einen Landsee fließen), und bei ein- bis zweimaliger Wiederholung dieses Processes in anderen langen Gefäßen kann man die Lauge ohne alles Filtriren continuirlich klar ablaufen lassen. Man vergleiche darüber S. 515 ff.

Selbstverständich darf unter keinen Umständen das Klären so lange fortgesetzt werden, bis die Soda anfängt herauszukrystallisiren. So leicht geschieht dies nicht, da das große Flüssigkeitsvolum sich lange warm hält. Jedenfalls ist es

aber anzurathen, die Klärgefäße mit schlechten Wärmeleitern (Holz, Stroh, Mauerwerk u. dgl.) zu umgeben. Da bekanntlich die Soda das Maximum ihrer Löslichkeit bei 38° hat, so kann über dieser Temperatur noch nichts auskrystallisiren.

Die geklärte Lauge muß nun **abgedampft** werden. Man wendet dazu irgend eine der gewöhnlichen Pfannen an. Am Tyne, wo das meiste raffinirte Sodasalz gemacht wird, verdampft man auch die Raffinirlauge mit Oberfeuer, aber stets in Pfannen, welche durch ein besonderes, und zwar mit Koks unterhaltenes Feuer geheizt werden, damit keine Flugasche in die Lauge kommen kann. Häufig trifft man lange Pfannen (z. B. 7,3 bis 8 m lang), welche durch je ein Koksfeuer an den beiden Schmalseiten geheizt werden; die beiden Flammen gehen über den Flüssigkeitsspiegel, treffen in der Mitte der Pfanne zusammen und werden hier durch einen gemeinsamen Canal abgeleitet. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei dieser Construction der Pfannen eine Rußbildung viel besser vermieden wird, als wenn man das Feuer von einem Ende einer langen Pfanne über deren ganze Länge hin streichen läßt; freilich wird dabei die Hitze nicht sehr gut ausgenutzt. Eine solche Pfanne ist in Fig. 261 mit dem (durchschnittenen) Salzfilter gezeigt.

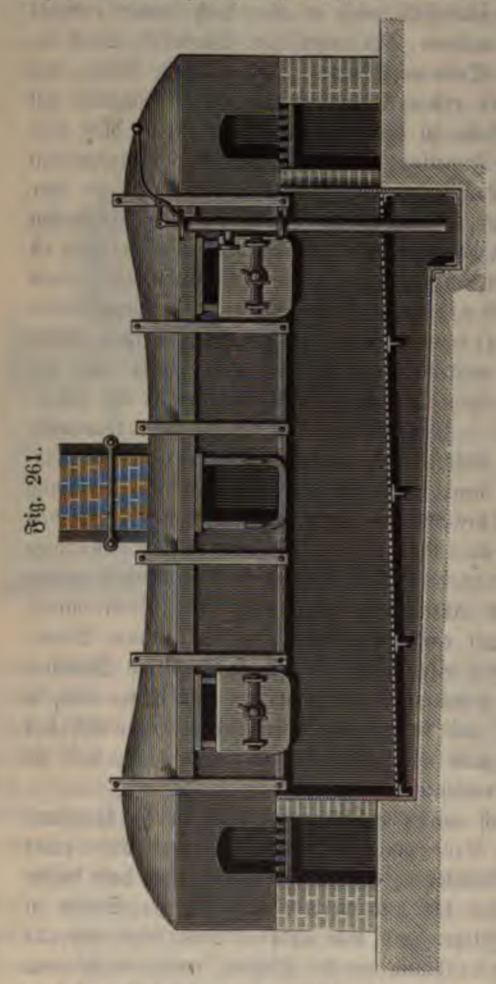


Fig. 261.

Die Flamme des Calcinir- (oder „Carbonisir“-) Ofens kann man nicht gut für diese Pfannen benutzen, theils weil man dabei eine Rußbildung nicht vermeiden kann, und theils weil man dann auch den Calcinirofen mit Koks heizen müßte. Das Abdampfen wird wieder bis zur dicken Breiconsistenz fortgesetzt, was 20 bis 24 Stunden dauert, und das Raffinirsalz in ein Salzfilter, wie in Fig. 183 rc. (auf S. 433) ausgezogen.

Da man es schwer vermeiden kann, daß bei dem Zumachen der Arbeitsthüren mit Kalk oder Thon etwas von diesem in das Salzfilter gelangt, so zieht

man hier häufig die Pfannen mit schief vorspringenden Hälsen zum Aussoggen (Fig. 214 u. 215 a. S. 548) vor. Die Mutterlaugen werden übrigens stets in die Pfanne zurückgepumpt und mit dem nächsten Sud verarbeitet.

An anderen Orten wendet man Pfannen mit Unterfeuer von verschiedenen Constructionen an; es werden außer den gewöhnlichen Arten hierfür auch kreisrunde gußeiserne Pfannen von der Form eines Kugelsegmentes verwendet, bei welchen das Soggen sehr gut von statten geht; sie springen aber leicht.

Das ausgesoggte oder im Salzfilter abgetropfte Raffinirsalz braucht nun nur noch in einem Flammofen getrocknet und schließlich heftig geglüht zu werden, selbstverständlich ohne bis zum Schmelzen der Masse zu gehen; dann wird die Soda gemahlen und verpackt wie gewöhnlich. Die Arbeit hierbei ist sehr einfach, da ein Carbonisiren nicht mehr nöthig ist und das Schmelzen hier lange nicht so leicht wie bei Rohsalz eintritt. Dafür muß man sich hier um so größerer Reinlichkeit befleißigen, wie denn überhaupt die großen Fabriken zu diesem Behufe ein ganz anderes Local für die Fabrikation der raffinirten Soda, eine besondere Mühle u. dgl. besitzen.

Man berechnet gewöhnlich den Abgang beim Raffiniren durch unlöslichen Rückstand, unvollständiges Auswaschen des Schlammes und mechanische Verluste aller Art auf 5 Proc. der aufgelösten Soda. Die Grädigkeit derselben wird beim Raffiniren trotz der Entfernung der unlöslichen Bestandtheile nie merklich erhöht; bei Anwendung von Chlorkalk wird sie sogar, in Folge des Chlorcalciumgehaltes desselben, um $^1/_2$ bis 1^0 Na_2O erniedrigt, indem Chlornatrium für Natriumcarbonat eintritt. Die Kosten des Raffinirens kommen auf etwa 25 Mk. pro Tonne.

Von einer guten raffinirten oder Prima-Sorte verlangt man vollkommen weiße Farbe, ohne irgend welchen Stich ins Gelbe, und mit äußerst wenigen schwarzen Pünktchen (absolut frei von diesen sind nur wenige Sorten). Sie muß sich völlig klar in Wasser auflösen, ohne irgend welchen Rückstand zu lassen. Von Aetznatron soll sie ganz oder bis auf kleine Bruchtheile eines Procentes frei sein; Schwefelnatrium oder Natriumsulfit dürfen auch nicht einmal spurenweise zugegen sein; ebensowenig Eisen. Analysen s. oben S. 590 u. 591.

Die Fabrikation der Krystallsoda.

Trotz der großen Wassermenge, welche man in der krystallisirten Soda verfrachten muß (100 Thle. Krystallsoda bestehen aus 37,08 Thln. Natriumcarbonat und 62,92 Thln. Wasser), und dem weiteren Nachtheile, daß dieses Product viel sperriger ist und für gleiches Gewicht viel mehr Fastage beansprucht, als calcinirte Soda, wird es doch in ganz enormem Maßstabe fabricirt, nicht allein in den Sodafabriken selbst, sondern auch in einer ganzen Anzahl von eigenen Fabriken, besonders in Nordfrankreich und Holland, welche calcinirte Soda ankaufen und in Krystallsoda verwandeln. Der Grund davon, daß dieses Product die erhöhten Fracht-, Fastage- und Fabrikationskosten zu tragen vermag, ist theilweise der, daß es reiner als irgend welche andere im Großen käufliche Form des Natriumcarbonats ist, und diese Reinheit sich auch schon äußerlich in der Krystall-

form ausprägt; namentlich ist auch sein Freisein von Eisen und unlöslichen Substanzen eine große Annehmlichkeit. In manchen Gewerbszweigen wird deshalb eine große Menge von Krystallsoda verwendet, oft sogar da, wo man calcinirte Soda ebenso gut und viel billiger anwenden könnte. Aber der Hauptverbrauch von Krystallsoda erfolgt für häusliche Zwecke, zur Wäscherei. Hierbei ist von größter Wichtigkeit der Umstand, daß die Krystallsoda absolut frei von Aetznatron und anderen ähnlich auf die Haut wirkenden Verbindungen (Natriumaluminat und Silicat) ist, wodurch die Hände der Wäscherinnen weniger angegriffen werden; sie läßt ferner sich viel leichter zertheilen und handhaben, als das pulverförmige, beim Liegen an der Luft (namentlich in der eines Waschhauses) zu Kuchen zusammenbackende Sodasalz; und vor allem löst sie sich auch leicht im Wasser auf, während das Sodasalz in den Waschbottichen zum großen Theil als fester Klumpen am Boden bleiben würde und Körner davon sich unter die Wäsche mischen und sie leicht beschädigen würden. Beim Waschen wendet man daher nie Sodasalz, sondern stets Krystallsoda an, und dies erklärt leicht den enormen Maßstab, in welchem man letztere fabricirt. Sie wird häufig geradezu als „Waschkrystall“ verkauft.

Obwohl für die meisten Anwendungen der Krystallsoda eine schwach gelbliche von organischen Substanzen herrührende Farbe derselben nicht viel schaden würde, so verlangt man doch im Handel stets eine möglichst farblose Waare, und mit allem Recht, da nur dieses dem Consumenten eine Garantie für völliges Freisein von Sulfid, Eisen 2c. giebt. Man war daher lange, trotz ungemein zahlreicher Bemühungen, nicht im Stande, käufliche Krystallsoda direct aus den Rohlaugen zu erzeugen, da es vor allem darauf ankommt, nur eine einzige Krystallisation vornehmen zu müssen. Einzelne Fabrikanten haben es indessen durchgeführt, aus vorzüglich gut carbonisirter, oxydirter und geklärter Lauge direct weiße Krystalle zu machen. Bei größerem Cyangehalte scheint dies allerdings nicht leicht anzugehen, aber die Verfahren von Péchiney oder von Deacon u. Comp. (S. 470 u. 535) genügen zur Beseitigung dieses Uebelstandes.

Man warf sonst der direct aus den Laugen erhaltenen Krystallsoda vor, daß sie zu weich und dadurch schwer verkäuflich sei. Vermuthlich rührt dies nur davon her, daß sie zu wenig Sulfat enthielt, von dem eine gewisse Beimengung zur Erzielung harter Krystalle allerdings unerläßlich scheint (s. u.); jedenfalls habe ich mich in großen französischen und anderen Fabriken überzeugt, daß man allerdings gute Krystallsoda direct aus den Laugen im großen Maßstabe macht. Dort wird z. B. die wie gewöhnlich aus der Rohsoda erhaltene Rohlauge zuerst in 5 m hohen Cylindern mit Kalkofen-Kohlensäure carbonisirt, dann mit Luft oxydirt (nicht nach Pauli's Verfahren, S. 531, wegen des dadurch in die Laugen kommenden Mangans) und dann direct zur Krystallisation abgelassen; die Mutterlaugen werden auf calcinirte Soda verarbeitet. Für die besten Sorten werden die Laugen auch noch mit Zinkoxyd gereinigt (S. 534). Chlorkalk ist hier nicht erforderlich (s. u.); wohl aber wird schon beim Sodaschmelzen von einen gewissen Ueberschuß an Sulfat gesehen, was erstens die Bildung auf Cyanverbindungen sehr vermindert (S. 470) und zweitens festere Krystalle giebt.

Man fabricirt also Krystallsoda gewöhnlich aus schon früher calcinirter Soda (Secunda-Waare), indem man dieselbe in der Wärme auflöst und die Lösung in eisernen Gefäßen erkalten läßt. Man darf hierzu durchaus nicht, wie es oft angegeben wird, ein sehr unreines Sodasalz, das sonst nicht verkäuflich wäre, nehmen. Wenn dasselbe von sehr niedriger Grädigkeit ist, so wird man eben weit mehr Mutterlaugen bekommen. Eine von Eisenoxyd herrührende Färbung schadet nichts, da beim Auflösen das Eisenoxyd doch zurückbleibt; gelbes oder selbst röthliches Sodasalz giebt oft schönere Krystalle, als weißeres Sodasalz, bei dem die bessere Farbe manchmal von nicht vollständiger Oxydation des Eisens herrührt. Vor allem muß aber die Soda so frei wie möglich von Aetznatron und niederen Oxydationsstufen des Schwefels oder gar von Schwefelnatrium sein; diese sind nicht nur unkrystallisirbar und vermehren die Mutterlauge auf Kosten der Ausbeute von Krystallen, sondern sie verhindern auch das völlig klare Absetzen der Laugen und theilen selbst der filtrirten Lösung noch eine Färbung mit, welche sich in den Krystallen noch deutlicher wiederfindet, und welche jedenfalls meist von organischen, durch das Aetznatron und Schwefelnatrium aufgelösten Substanzen herrührt. Diesen letzteren Fehler kann man häufig, aber nicht immer, mit Chlorkalk corrigiren; dabei verliert man aber natürlich stets eine entsprechende Menge von Natriumcarbonat, und manchmal bleibt der Geruch des Chlorkalks hartnäckig an den Krystallen haften. In englischen Fabriken braucht man bei gut carbonisirter Soda etwa $^1/_2$ Proc. Chlorkalk vom Gewicht der Krystallsoda. In französischen Fabriken wendet man statt dessen manchmal Bleisulfat an, zuweilen neben Chlorkalk. Gut carbonisirte und oxydirte Soda braucht gar keinen Chlorkalk. Schlecht calcinirte, an organischen Substanzen reiche Soda, namentlich solche, welche mit Sägespänen carbonisirt wurde, klärt sich manchmal gar nicht beim Auflösen, wenigstens nicht, wenn man hinreichend concentrirte Lösungen machen will. Man muß also gerade für Krystallsoda sorgfältig auf die Qualität des Sodasalzes achten. Eine solche, welche beim Liegen an der Luft sich färbt, ist dazu nicht gut. Die französischen Krystallsodafabriken verlangen, daß die Soda höchstens 1 Proc. Aetznatron enthalte, wo sie dann auch hinreichend frei von Schwefelnatrium und organischer Substanz sein wird, da man nur durch ausgezeichnetes Calciniren auf jenen Punkt gelangen kann. Auch das zum Auflösen verwendete Wasser muß so frei als möglich von Eisen und erdigen Salzen sein.

Seitdem auch Ammoniaksoda in großen Mengen zur Fabrikation von Krystallsoda verwendet wird, hat es sich herausgestellt, daß ein, bei Leblanc-Soda nie fehlender, wohl aber der Ammoniaksoda abgehender Gehalt an Natriumsulfat vorhanden sein muß, um gute Krystalle zu erzielen. Die fertige Krystallsoda soll etwa 1 Proc. Na_2SO_4 enthalten. Wenn man abwechselnd Leblanc- und Ammoniak-Soda verarbeitet, so kann man ganz ohne Entfernung von Mutterlaugen fortarbeiten. Man löst nämlich anfangs immer Leblanc-Soda in den Mutterlaugen früherer Operationen auf, bis sich in diesen zu viel Sulfat anhäuft, worauf man dann mit Ammoniak-Soda fortfährt, bis die Mutterlaugen wieder zu arm an Sulfat werden; die Krystalle fallen sonst zu weich aus.

In einem speciellen mir bekannten Beispiele wird, um genügend harte Krystalle zu bekommen, dahin gearbeitet, daß die Krystalle selbst 1,2 bis 1,5 Thle., die Mutterlauge 5 Thle. Na_2SO_4 auf 100 Thle. Na_2CO_3 enthalten.

Browne u. Guthrie (Engl. Pat. Nr. 8907, 1893) stellen Krystallsoda dar durch Vermischen von Aetznatronlauge, wie sie bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung erhalten wird, in passenden Verhältnissen mit der Mischung von Natriumcarbonat und Bicarbonat, wie sie bei der Ammoniaksodafabrikation durch Erhitzen des Bicarbonats bis zur Austreibung allen Ammoniaks erhalten wird. Sie setzen 2 Proc. Natriumsulfat und genügend Chlorkalk zur Entfärbung zu, bringen die Laugen auf 26 Proc. Na_2CO_3, lassen absitzen und krystallisiren.

Die Auflösung geschieht ganz genau in derselben Weise und bis zu derselben Stärke (30 bis 34° B. = 26 bis 31° D.), wie es bei der raffinirten Soda beschrieben worden ist (S. 596 ff.). Nur ausnahmsweise findet man die Einrichtung, daß die Auflösung mit Dampf nur bis zu einer Stärke von 1,225 Volumgewicht = 26½° B. getrieben wird, worauf das Klären und dann ein Verdampfen über freiem Feuer bis zur Stärke von 1,290 = 32° B. und Ablassen in die Krystallisirgefäße folgt. Dies geschah z. B. früher bei Tennants in Glasgow, ist aber dort aufgegeben worden, weil es zu theuer war, wofür auch die schönere Farbe nicht entschädigte. In einer der besten englischen Fabriken hält man die Lauge so, daß sie, heiß aus den Auflösungsgefäßen abgelassen, 1,30 bis 1,305 (= 34° B.) zeigt; in den Klärbassins zeigt sie bei einer Temperatur von 35° C. auf 1,335 bis 1,345 (= 36 bis 37° B.). Man verwendet hier nicht ganz so viel Sorgfalt auf das Klären der Lauge, als bei raffinirter Soda, da die suspendirten Unreinigkeiten sich doch stets früher in den Krystallisirgefäßen absetzen, als die Krystallisation anfängt, und man sie daher nöthigenfalls mechanisch von den Krystallen trennen kann. In manchen Fällen begnügt man sich mit dem Absetzen in dem Auflösungsgefäße; bei großer Arbeit, wo man die Gefäße mehr in continuirlicher Weise benutzen will, wendet man daneben mindestens zwei abwechselnd functionirende Klärkästen an, in welchen die Sodalösung je 24 Stunden bleibt. Die Klärkessel werden am besten mit schlechten Wärmeleitern umgeben, und sind sogar manchmal mit einer kleinen Feuerung versehen, deren Flamme aber den Kessel nicht von unten, sondern nur seitlich bespülen darf, um den Absatz nicht aufzurühren.

Aus diesen läßt man nun die ganz klare Lauge in die Krystallisirgefäße laufen. Diese letzteren findet man von sehr verschiedener Art, nämlich entweder sehr groß (allgemein in England), oder sehr klein (allgemein in Frankreich), oder von mittlerer Größe (gewöhnlich in Deutschland). Die großen Krystallisirgefäße (coolers, crystallizing cones) sind meist von Gußeisen, haben sehr häufig Schalenform, etwa von 3 m Durchmesser und 0,6 m Tiefe, und 25 mm Metallstärke. Jede solche Schale liefert 1000 bis 1250 kg Krystalle. Es werden jedoch auch andere gußeiserne Kessel und schmiedeeiserne Gefäße aller Formen und Größen angewendet. Je flacher diese sind, bis zu einer gewissen Grenze, um so besser; sehr gut bewährt haben sich z. B. schmiedeeiserne Gefäße von 6 m Länge, 2 m Breite und 0,68 m Tiefe. Dagegen sind andere, in Lancashire gebräuchliche gußeiserne Kessel von 1,8 m Durchmesser und 0,76 m Tiefe schon zu tief. Eine am Tyne

und in Glasgow in den größten Fabriken allgemeine Form ist die eines Oblonges mit abgerundeten Ecken, nach einer Seite schief abfallendem Boden und Ablaßöffnung für die Mutterlauge in demselben, wie es die Fig. 262 und 263 zeigen. Der Boden ist so gestaltet, daß sämmtliche Flüssigkeit ihren Weg in das Abzugsloch findet. Ein Gefäß von der gezeichneten Größe wiegt 2100 bis 2150 kg Eisengewicht und liefert ca. 1400 kg Krystalle bei siebentägigem Stehen.

Die Krystallisirgefäße sind in Reihen in einem großen Locale aufgestellt, das man im Sommer durch Oeffnen von großen Jalousien stets möglichst luftig halten kann, und zwar so, daß man die Jalousien dem Winde nach stellen und damit bei heftigem Winde eine Beunruhigung der Flüssigkeit vermeiden kann; das Dach sollte Hereinfallen von Staub oder condensirtem Wasser nicht zulassen. Das Krystallisirhaus sollte keinesfalls in der Nähe von Oefen stehen; noch darf durch hohe Gebäude dicht dabei der Zug behindert sein. Zwischen je zwei Reihen von Gefäßen läuft am Boden eine Rinne für die Mutterlauge, und über den Gefäßen eine Rinne, meist von dünnem Eisenguß, mit verschiedenen Auslauföffnungen im Boden. Diese Oeffnungen sind mit angegossenen kleinen Stutzen versehen und werden für gewöhnlich durch eingeschliffene Gußeisenstöpsel verschlossen; von jeder aus kann man durch lose angehängte Zweigrinnen mehrere Gefäße speisen. Sehr gut ist es, wenn die ganze Sohle des Gebäudes mit Fliesen in Cementverband oder mit Asphalt belegt ist, in der Art, daß von beiden Seitenwänden Fall nach der Mitte stattfindet, wo sich dann alles Vergossene ꝛc. in einem an der tiefsten Stelle angelegten Brunnen sammeln kann. Jedenfalls muß dafür gesorgt sein, daß bei etwaigem Lecken der Gefäße oder Rinnen nicht Lösung im Boden versinken kann, ohne daß es sofort bemerkt wird. Zuweilen findet man der Raumersparniß wegen zwei, selbst drei Stockwerke von Schalen unter einem Dache aufgestellt.

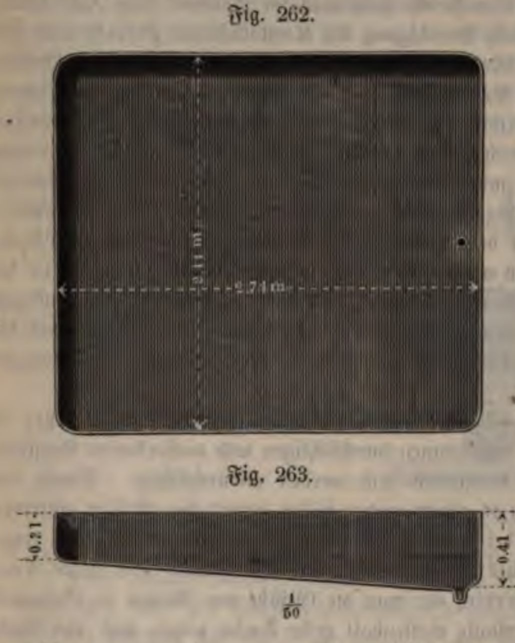


Fig. 262.

Fig. 263.

Die Gefäße werden bis beinahe an den Rand gefüllt, und in England mehrere Streifen Bandeisen in horizontaler Lage die Kreuz und Quer so darüber gelegt, daß sie die Oberfläche der Flüssigkeit berühren. An diesem eisernen Gerippe fängt die Krystallisation zuerst an, und durch sie unterstützt, bildet sich bald eine

völlige Kruste von Krystallen, welche nach unten in die Flüssigkeit hineinwachsen und oft über 30 cm lang werden; diese geben die schönste Waare. Weniger schön sind die Krystalle, welche sich an den Seitenwänden bilden, und welche man mit Meißeln loshauen muß; am wenigsten schön sind die am Boden gebildeten. Bei dem auf dem Continent üblichen Systeme, Eisenstreifen u. dergl. senkrecht in die Gefäße einhängen zu lassen, bilden sich nicht so große und schöne Krystalle aus, oder wenigstens nicht von der im englischen Handel gewünschten Form.

Die Krystallisation ist bei Gefäßen von einer Tonne Inhalt und darüber im Winter in sechs bis acht Tagen, im Sommer in 14 Tagen beendet; man erhält jedoch auch bei längerem Warten im Sommer natürlich immer erheblich weniger Ausbeute, indem mehr Soda in den Mutterlaugen gelöst bleibt, und in wärmeren Gegenden, wie in Frankreich, muß man im Sommer diese Fabrikation ganz und gar einstellen. Nach Beendigung der Krystallisation zerbricht man die obere Kruste und zieht die Mutterlauge mit einem Heber ab; wenn die Gefäße aber mit einem Auslauf am Boden versehen sind, welcher inzwischen mit einem hölzernen, bis über die Oberfläche der Flüssigkeit reichenden Stöpsel verschlossen war, so lockert man diesen durch Hammerschläge, zieht ihn aus, und läßt die Lauge vollständig auslaufen, was namentlich leicht bei der in Fig. 263 gezeichneten Construction geht. Man schlägt dann die Krystalle los, läßt sie in dem Krystallisirgefäß selbst ablaufen, und bringt sie auf eine hölzerne, etwas geneigte Bühne, um daselbst noch 24 Stunden an der Luft abzutrocknen, worauf man sie in die Fässer verpackt; öfters verpackt man sie auch frisch aus den Gefäßen, nach einigem Ablaufen; doch fallen sie dann natürlich immer feucht aus, und man verliert die Gelegenheit, auf der Trockenbühne die schlechten Partien auszulesen und wegzuschaffen.

Wenn man die Lösung allzulange in den Krystallisirgefäßen stehen läßt, so überziehen sich die bis dahin vollkommen durchsichtigen und wasserklaren Krystalle mit unscheinbaren kleineren Krystallen und werden undurchsichtig. Sowie ein Gefäß entleert ist, sollte man es gleich wieder füllen, damit kein Rosten eintreten kann. Wenn sich doch, was bei längerem Leerstehen unvermeidlich ist, Rost zeigt, so muß dieser durch gründliches Abreiben mit einem Ziegelstein und gutes Auswaschen sorgfältig entfernt werden, ehe man die Gefäße von Neuem in Gebrauch nimmt; sonst werden die Krystalle massenhaft gelbe Farbe zeigen und viel Ausschuß entstehen. Wenn man gezwungen ist, die Gefäße längere Zeit leer zu lassen, so überzieht man sie am besten im Inneren mit einem ganz dünnen Fettanstrich, oder sogar mit Oelfarbe.

In Frankreich, auch zuweilen in Deutschland, wendet man viel kleinere Gefäße an, selbst in großen Fabriken, wo man Tausende derselben findet. Bei dem viel wärmeren Klima (im Sommer wird übrigens gar nicht gearbeitet) scheinen diese auch besser als die großen englischen Gefäße zu sein. Selbst der Arbeitslohn beträgt nicht mehr, nämlich z. B. in einer nordfranzösischen Fabrik 0,37 Frcs. gegenüber 0,35 Frcs. pro 100 kg bei Tennants, wobei freilich zu bedenken ist, daß in Glasgow die Arbeitslöhne im Allgemeinen viel höher als in Nordfrankreich sind. Man löst die Soda in beliebigen Apparaten auf, concentrirt die Lauge manchmal noch nachträglich durch directen Dampf, klärt sie mit Blei-

sulfat oder mit Chlorkalk und zieht sie mit einem Kautschukschlauch ab, welcher es ermöglicht, eine große Anzahl der Gefäße ungemein schnell zu füllen. Diese sind meist von Gußeisen, in Form sehr dünnwandiger Schalen von 40 bis 50 cm Durchmesser, und etwa 20 cm tief, Fig. 264. Sie stehen auf Gestellen in einer ganzen Anzahl von Reihen übereinander. Die Krystallisation dauert in diesen Schalen nur 48 bis 72 Stunden; man bricht dann ein Loch in die obere Kruste, läßt die Mutterlauge ablaufen, indem man die Schalen auf die eine Seite hoch stellt, und an ein Stück Holz anlehnt, wozu besondere Tropfgerüste mit darunter hinlaufenden Rinnen vorhanden sind. Dann löst man die Krystallkuchen, welche den Wänden sehr fest anhängen, dadurch ab, daß man die Schalen einen Augenblick in einen heißen Wasserkessel taucht oder auch nur in den aufsteigenden Dampf hält; die den Wänden zunächst anhängende Krystallschicht schmilzt dann und man kann den Kuchen ausstürzen. Die einzelnen Kuchen werden noch einmal, auf der Kante stehend und in ganzen, aneinander gelehnten Reihen, 24 Stunden ablaufen gelassen und dann, nachdem die großen Stücke zerbrochen sind, in Trockenstuben auf Holzgerüsten bei einer Temperatur von wenig über 20° gelassen, bis sie ganz

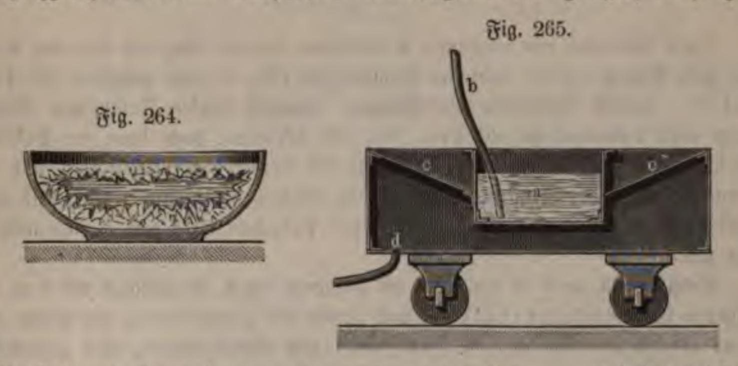


Fig. 264.

Fig. 265.

trocken sind und eben anfangen an den Spitzen zu verwittern, was meist zwei Tage dauert. Dann werden sie sofort gut verpackt, um nicht noch mehr zu verwittern.

Sehr bequem ist dabei folgende Einrichtung (Fig. 265). Ein leichter Eisenblechwagen wird der Krystallisationsbatterie entlang gefahren. In der Mitte desselben befindet sich ein Wasserkasten *a*, der durch ein Kautschukrohr *b* mit Dampf erwärmt wird. Zu beiden Seiten desselben sind geneigte Eisenroste oder Siebe *cc* angebracht. Durch das Rohr *d* läuft die Mutterlauge in eine der Batterie entlang angebrachte Rinne ab. Man stürzt die Krystallisirschalen auf dem Rost *c* um, zerbricht die Krystalldecke, so daß die Mutterlauge auslaufen kann, hält dann die Schale so lange in das Becken *a*, bis die äußerste Krystallschicht schmilzt, kehrt die Schale auf dem Roste um, so daß der Krystallkuchen herausfällt und läßt dann diesen auf einem Holzgerüst abtropfen. Dieses besteht aus Leisten von 6 bis 8 cm Dicke und ebenso weiten Zwischenräumen; darunter befindet sich eine mit Blei ausgekleidete, die ganze Breite des Abtropfgerüstes einnehmende Rinne, welche die Mutterlauge nach dem dafür bestimmten Behälter führt. Wenn man nicht gleich verpacken kann, so schichtet man die Krystallkuchen in mit Holzwänden verkleideten Kammern auf, wo sie sich Monate lang halten.

Andere Fabriken in Frankreich wenden Kästen aus sehr dünnem, biegsamem Eisenblech von 0,70 m Länge, 0,30 m Breite und 0,25 m Tiefe an, deren Ränder verstärkt und mit Henkeln versehen sind, so daß man sie leicht handhaben kann. Auch diese werden in mehreren Reihen über einander gesetzt, und sind in 24 bis 36 Stunden hinreichend krystallisirt. Aus ihnen kann man nach dem Abgießen der Mutterlauge die Krystallkuchen wegen der Elasticität der Wände und des Bodens sehr leicht ablösen. Die weitere Behandlung ist wie oben.

In Deutschland wendet man meist Gefäße von einer zwischen den englischen und französischen mitten inne stehenden Größe an.

Nach Brown war die Zusammensetzung von zwei Proben Krystallsoda:

Natriumcarbonat	36,476	36,931
„ sulfat	0,943	0,542
„ chlorid	0,424	0,314
Wasser	62,157	62,213
	100,000	100,000

Diese Analysen von englischer Krystallsoda beziehen sich doch nur auf besonders gute Waare. Eine ordinäre Krystallsoda (Nr. 2) hat höchstens 33 Proc. Na_2CO_3. Durch absichtliche Verfälschung, nämlich starken Zusatz von Sulfat, kommt man bisweilen auf 20 Proc. Na_2CO_3 herunter; doch kann ein Praktiker dies schon äußerlich an der größeren Härte, der kleineren Krystallisation und der Unregelmäßigkeit der Krystalle erkennen; die Nadeln des Glaubersalzes sind ganz deutlich zu unterscheiden. Das consumirende Publikum wird dies freilich nicht so leicht sehen.

Krystallsoda wird in der That oft geradezu durch Vermischen mit dem viel billigeren Glaubersalz verfälscht; und gerade die Consumenten, für welche das letztere absolut werthlos ist, die Hausfrauen und Wäscherinnen, sind gewöhnlich solchen Verfälschungen am meisten ausgesetzt. Nach Hager (Polyt. Journ. **196**, 583) sei dieser Betrug im Detailhandel schon ganz Usus geworden, und soll der Nichtchemiker zur Erkennung der Verfälschung eine Sublimatlösung von 1 bis 2 Thln. in 100 Weingeist von 80 Proc. anwenden; wenn man die Krystalle auf einem Teller ausbreitet und mit der Lösung übergießt, so färben sich die Sodakrystalle rothbraun, während die Glaubersalzkrystalle farblos bleiben. Aber wer wird die äußerst giftige Sublimatlösung in Haushaltungen einführen wollen? Selbst das von Hager vorgeschlagene „Parfümiren“ derselben mit einigen Tropfen Benzin und Terpentinöl dürfte nicht viel helfen; Essig wäre doch wahrlich in Haushaltungen besser am Platze als Reagens auf Soda, als Sublimatlösung, und eben so sicher.

Nach J. H. Swindells (Chem. News **16**, 227) würde die Fabrikation von falscher Krystallsoda (Mock Scotch Soda Crystals) ganz fabrikmäßig betrieben, und würde diese direct als „beste schottische Soda“ verkauft.

In Deutschland wurde 1886 von einer Leipziger Firma als „Doppelsoda, garantirt chlorfrei“, ein Product in den Handel gebracht, das das Doppelte oder Dreifache von gewöhnlicher Soda enthalten sollte, in Wirklichkeit aber aus 34 Proc.

Na_2CO_3, 53 Proc. NaCl, 10 Proc. H_2O und 3 Proc. Verunreinigungen bestand, also ebenso viel nutzbares Natron wie gewöhnliche Krystallsoda enthielt.

Die Fässer für Krystalle wechseln in der Größe von 50 bis 500 kg; wenn der Käufer kleine Fässer wünscht, so muß er dann mehr als den Marktpreis der Krystallsoda bezahlen (in England für 1 Ctr.-Fässer gewöhnlich 1 Lstr. pro Tonne). Die ganze Arbeit der Krystallisation, ausgenommen Dampfkesselbetrieb, ist in England meist einem Meister für eine feste Summe, z. B. 2 sh. pro Tonne Krystallsoda, übertragen; er übernimmt dafür die Rohsoda und liefert die Krystalle verpackt ab; die Mutterlaugen gehen ihn aber nichts an. Zu einer Production von 25 Tonnen pro Tag braucht man sechs Mann.

In Frankreich wird die Krystallsoda zwar auch zum Theil in Fässern, größtentheils aber in Säcken verpackt. Neuerdings ist diese viel billigere Verpackungsart auch in anderen Ländern eingeführt worden.

Krystallsoda in besonderen Formen oder mit geringerem Wassergehalt.

Zur Herstellung von körnigen Salzen beschreibt Philippi (Deutsch. Pat. Nr. 20 983) eine um ihre Verticalachse drehbare Pfanne mit Doppelboden und Mantel, in der sich ein excentrisches Rührwerk befindet, das den Boden immer rein schabt. Die Pfanne läuft auf Walzen, die ihr eine beständig zitternde Bewegung geben. Der Mantel dient zur Einführung von Kühlwasser während der Operation.

Eine andere Construction zu demselben Zwecke beschreibt Mactear (Engl. Pat. Nr. 10 651, 1884), nämlich combinirte Kühlung und Bewegung in einem langen, flachen Troge mit Doppelboden für Wasserkühlung, in dem eine Anzahl von Kratzern in einem Rahmen in Längsbewegung hin- und hergeführt werden.

Mactear (Engl. Pat. Nr. 1989, 1886) beschreibt auch einen Apparat zum Formen von Krystallsoda (mit 1 oder 10 Mol. Wasser) durch Pressen in rechteckige Blöcke, behufs besserer Verpackung und Vertheilung.

Ostermayer (Deutsch. Pat. Nr. 67 399) macht „luftbeständige Soda“ durch Vermischen von 45 Thln. feingemahlener 98 proc. calcinirter Soda mit 55 Thln. Wasser und Gießen in Formen. Der Vortheil dabei soll der sein, daß dieses Präparat weder verwittert und zerfällt, wie es die Krystallsoda thut, noch auch in Klumpen zusammenbäckt, wie die calcinirte Soda, und sich also für den Kleinverkauf und Hausgebrauch sehr gut eignet.

Kind (Deutsch. Pat. Nr. 66 327) stellt Krystallsoda in kleinen Krystallen dar, indem er zu 100 Thln. Ammoniaksoda in Form eines lockeren Pulvers allmälig unter Umrühren 70 Thle. Wasser von 80 bis 90° zusetzt und die teigartige Masse so lange bearbeitet, bis alles Wasser gebunden ist. Die Masse schwillt hierbei zu einem Haufwerk von feinen Krystallnadeln an, und ist nach der Abkühlung ohne Weiteres zur Verpackung fertig. — Ein schäumendes Waschpräparat erhält man, indem man in dem mit der Ammoniaksoda zu mischenden Wasser zuvor eine beliebige Menge Seife löst.

Die Fabrik St. Gobain stellte einige Zeit lang durch absichtliche Störung der Krystallisation aus gut oxydirten Rohlaugen kleine Krystalle dar, die aber nicht gut verkäuflich waren, weil die Käufer sich nicht mit deren Aussehen befreunden konnten.

Schreib (Chem.-Ztg. 1891, S. 522) erwähnt, daß die Darstellung von Krystallsoda durch künstliche Abkühlung im kleinkrystallinischen Zustande nach einem ihm unbekannten Verfahren von einer Fabrik im Großen ausgeübt werde. Der Apparat wird bis zu einer Tagesleistung von zehn Tonnen gebaut, und die Krystallisation ist in vier bis fünf Stunden beendigt. Für eine Production von 20 Tonnen pro Tag brauche man nur 100 qm Bodenfläche, wenn die verschiedenen Gefäße übereinander stehen. Bei künstlicher Kühlung kann man auch in warmen Gegenden im Sommer arbeiten und braucht unter allen Umständen viel weniger Raum. Dem Verbraucher kann es gleich sein, ob die Krystalle groß oder klein sind; Garantie für die Reinheit geben auch die großen Krystalle nicht, und Verfälschungen sind ja äußerst leicht zu erkennen.

Unter dem Namen „Crystal Carbonate“ fabricirt die Fabrik Gaskell, Deacon u. Comp. eine Soda mit nur 1 Mol. Krystallwasser, also von der Formel Na_2CO_3, H_2O, wie es beim Eindampfen in der Hitze herauskrystallisirt. Dieses Salz ist ja der Hauptbestandtheil des bei der gewöhnlichen Verdampfung in den Pfannen gewonnenen Rohsalzes (S. 545, 560), das aber wegen seiner Unreinheit nie direct in den Handel kommt. Das erwähnte Product zeichnet sich durch vollständige Reinheit aus, die es dem Umstande verdankt, daß es aus den durch Behandlung mit Bauxit und Carbonisiren, und darauf folgende Ueberhitzung auf 180° von Aetznatron, Schwefelnatrium, Schwefeleisen, Ferrocyanür, Kieselsäure und Thonerde befreiten Laugen (S. 526 u. 535) durch Eindampfen dargestellt ist. Nach der Analyse Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 524 enthält es 82,0 Proc. Na_2CO_3 und 17 Proc. H_2O, ist völlig frei von allen erwähnten Bestandtheilen und enthält nur eine „Spur“ Natriumsulfat und Chlornatrium. (Das Rhodannatrium, das bei dem Ueberhitzungsproceß, S. 535, gebildet wird, kann doch sicher nicht völlig entfernt werden, ebenso wenig das Natriumthiosulfat!) Es löst sich wegen seiner Porosität leichter in kaltem Wasser als gewöhnliche Krystallsoda, um so mehr, als bei seiner Lösung Wärme frei wird; für das gleiche Gewicht an wirklicher Soda nimmt es viel weniger Fracht und Raum in Anspruch, da 1000 kg davon ebenso viel Natriumcarbonat enthalten, wie 2400 kg gewöhnlicher Krystallsoda und die Volumina beider im Faß im Verhältniß von 65 : 150 Kubikfuß stehen.

Die Mutterlaugen von den Krystallen enthalten immer noch viel Natriumcarbonat, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur während des Krystallisirens gewesen war. Außerdem enthalten sie sämmtliches Aetznatron und den größten Theil des Chlornatriums und Sulfats, von dem nur ganz wenig (meist unter 1 Proc.) mit der Soda vorher schon auskrystallisirt ist. Eine solche Mutterlauge zeigte z. B. folgende Zusammensetzung:

Na_2CO_3	8,20
$NaOH$	4,30
$NaCl$	3,30
Na_2SO_4	3,08
Fe_2O_3 und Al_2O_3	0,23
Wasser	80,89
	100,00

Specif. Gew. 1,2131 = 25,5° B.

Diese Mutterlaugen werden in Pfannen zur Breiconsistenz verdampft (in einer Fabrik wendet man dazu die auf S. 564 beschriebene cylinderförmige Pfanne mit Seitentasche für das Salz an) und dann in Flammöfen calcinirt; sie geben ein meist sehr weißes, natürlich aber geringhaltiges Sodasalz, welches als Mutterlaugensoda (Mother Alkali) im Handel geht. Das im Winter gewonnene zeigt nur 30 Proc. Na_2O = 51 Na_2CO; das im Sommer gewonnene, je nach der Temperatur, 40 bis 45 Proc. Na_2O = 68 bis 77 Proc. Na_2CO_3. In Nordfrankreich rechnet man es im Mittel = 55° Descroizilles. Es wird namentlich in der Glasfabrikation verwendet, wo man von dem in ihm enthaltenen Sulfat auch noch Vortheil zieht. Die für eine bestimmte Menge Krystallsoda entstehende Menge dieser Mutterlaugensoda wechselt nach der Jahreszeit.

Es kommt wohl vor, daß nicht ganz reine Krystallsoda noch einmal umkrystallisirt wird, indem man sie in einem mit freiem Feuer geheizten Kessel mit Zusatz von ein wenig Wasser umschmilzt, etwas Kalkmilch oder Chlorkalkbrei zusetzt und nach dem Absetzen wieder in die Krystallisirgefäße laufen läßt. Unter gewöhnlichen Umständen wird dieses zweite Umkrystallisiren viel zu theuer kommen.

Was das Ausbringen betrifft, so ergaben nach dem mir zur Einsicht gestatteten Geschäftsbuche einer großen Fabrik:

1700 Tonnen calcinirte Soda von 52° engl. = 89° deutsch:
3250 Tonnen Krystallsoda Nettogewicht =
3533 „ „ Bruttogewicht[1]);

außerdem noch Mutterlaugen-Alkali von wechselnder Stärke, äquivalent 347½ Tonnen von 48° Na_2O = 82 Proc. Na_2CO_3.

Andere zuverlässige Angaben aus einer englischen Fabrik sind: Ausbeute an Krystallsoda aus 100 Thln. 52proc. Sodasalz, wobei aber das Mutterlaugensalz verrechnet und nicht bei den 100 Thln. angeschlagen ist: 233 bis 237 Thle. Die Menge des Mutterlaugensalzes für sich allein betrug in derselben Fabrik: auf 1000 Thle. Krystallsoda 109,8 Thle. von 36½° engl. (Na_2O) = 80,6 Thln. von 48° engl. Häufig rechnet man, ohne das Mutterlaugensalz, auf 100 Thle. 52gräd. Soda in der kälteren Jahreszeit 200 Thle., in der wärmeren 175 Thle.

---

[1]) Am Tyne herrscht der Handelsgebrauch, die Krystallsoda nach Bruttogewicht zu verkaufen, also die Fässer mit einzuwiegen, was einen Unterschied von 7½ Proc. gegenüber dem Nettogewicht ausmacht. Dies geschieht, um das bei diesem billigen Artikel besonders mühsame Tariren der Fässer und Berechnungen auf den Facturen zu sparen.

Krystallsoda. In einer französischen Fabrik rechnet man auf 100 Krystallsoda 6 Thle. Muttersalz von 55° Descr.

Vollkommen reine Soda soll nach Endemann und Prochazka durch Schütteln einer Sodalösung mit der Millon'schen Basis, d. h. dem Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorid, erhalten werden, wobei alles etwa vorhandene Chlor und Schwefelsäure vollständig abgeschieden werden. Um das Ammoniak zu binden, setzt man der Lösung Quecksilberoxyd zu (Chem. Ind. 1880, S. 273). — Wenn an diesem Verfahren überhaupt etwas ist, so kann es natürlich nur im kleinsten Maßstabe angewendet werden.

Das Natriumbicarbonat.
(Doppelt-kohlensaures Natron.)

Die Eigenschaften dieses Salzes und seiner Lösungen sind schon oben S. 47 ff. im Zusammenhang mit den übrigen Carbonaten des Natriums beschrieben worden. Seine technische Darstellung wird, soweit sie in der Ammoniaksoda-Fabrikation geschieht, bei dieser beschrieben werden. Hier befassen wir uns nur mit dem aus Producten der Leblanc-Soda-Fabrikation erhaltenen Bicarbonat, wovon das meiste durch Behandlung von Krystallsoda mit Kohlensäuregas dargestellt wird.

In kleinerem Maßstabe stellt man das Bicarbonat durch Einleiten von Kohlensäure in eine kalt gesättigte Sodalösung dar, wobei es sich seiner geringeren Löslichkeit wegen krystallinisch ausscheidet. Im fabrikmäßigen Maßstabe jedoch läßt man die Kohlensäure stets auf feste Krystallsoda einwirken, wobei man gewöhnlich die geringeren, etwas gefärbten Stücke derselben nimmt, da das daraus gewonnene Bicarbonat doch vollkommen rein ausfällt.

Die Sodakrystalle werden gewöhnlich in großen Klumpen angewendet, so wie sie aus den Krystallisirgefäßen kommen. Stearns (Am. Pat. Nr. 224 240, 7. Oct. 1879) will sie in vielfach durchlöcherte Blöcke formen, um dem Gase besseren Durchgang zu verschaffen. Mc. Crodden (Am. Pat. Nr. 264 730) will die Blöcke oben und unten mit tiefen Furchen versehen, und zwischen die beiden Hälften der Form noch einen durchbrochenen Rahmen bringen. Diese Vorbereitungen sind für den Großbetrieb jedenfalls zu theuer.

Die Quellen der Kohlensäure sind verschieden. An manchen Orten benutzt man natürliche Ausströmungen von Kohlensäuregas, welche in einer Art Brunnen gefaßt, gewaschen und in die Absorptionsapparate eingeleitet wird. An anderen Orten benutzt man Gährungskohlensäure zu demselben Zwecke. Früher, als Bittersalz nicht so billig, wie jetzt aus Kieserit, dargestellt werden konnte, wurde wohl auch seine Fabrikation mit derjenigen des Bicarbonats verbunden, indem man die beim Auflösen von Magnesit in Schwefelsäure entweichende Kohlensäure in dieser Art benutzte.

Die beim Brennen des Kalks (s. oben S. 520 und beim Sodarückstand, Cap. 16), oder durch Verbrennung von Koks entstehende Kohlensäure wird auch gelegentlich zu diesem Zwecke verwendet, eignet sich aber wenig dazu, und giebt nie eine Prima-Waare, da sie ungemein verdünnt, heiß und mit Ruß und Flugasche beladen ist; jedenfalls muß sie also erst gekühlt und gewaschen werden, aber

den Uebelstand der Verdünnung mit Stickstoff ꝛc. kann man nicht vermeiden, und daher kann man kein mit Kohlensäure gesättigtes Salz erzeugen. Auch die öfters vorgeschlagene Darstellung von Kohlensäure durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Kalkstein ist wenigstens für diesen Zweck aufgegeben worden.

Wenn auch hier und dort etwas Bicarbonat nach anderen Methoden dargestellt wird, so kommt doch die Hauptmenge dieses Artikels (abgesehen von den Ammoniaksodafabriken) aus englischen Fabriken, welche die dazu erforderliche Kohlensäure aus Kalkstein und Salzsäure darstellen, was für diesen Zweck zuerst vor 1840 von Schöffer geschehen sein soll. Namentlich befassen sich mit diesem Artikel solche Fabriken, welche in Folge ihrer Ofeneinrichtungen größere Mengen von schwacher Salzsäure (1 bis 5° B.) erzeugen, für welche in der That bis jetzt noch keine erhebliche anderweitige Verwendung gefunden worden ist. Der Apparat zur Entwickelung der Kohlensäure ist ein großer, dicht bedeckter Trog aus Steinplatten, ähnlich wie Chlorentwickler oder in etwas einfacherer Weise gebaut, häufig in den Boden versenkt und mit festgestampftem Lehmschlag umgeben. Dieser Behälter wird mit Kalkstein oder Kreide gefüllt und die Salzsäure durch ein beinahe bis auf den Boden reichendes Rohr zugeleitet, während die Kohlensäure durch ein Rohr im Deckel entweicht. Etwas unter dem Deckel ist ein Ueberlaufrohr, durch welches die gebildete Chlorcalciumlösung abläuft, wenn die Flüssigkeit so hoch hinauf gestiegen ist, und von diesem Zeitpunkte an geht die Arbeit ganz continuirlich vorwärts, indem das Einfließen der Salzsäure am Boden so regulirt wird, daß sie sich so gut wie ganz mit Kalk sättigt, ehe sie oben an die Ueberlaufröhre gelangt; man braucht also nur von Zeit zu Zeit Kalkstein nachzufüllen und in längeren Zeitintervallen den Behälter von dem angesammelten Schlamm zu reinigen.

Die Krystallsoda wird der Einwirkung der Kohlensäure in Apparaten von allen möglichen Formen und aus sehr verschiedenen Materialien ausgesetzt. Man hat dafür Kammern aus Holz (selten) oder Mauerwerk oder am besten aus Eisenblech; jedenfalls müssen sie luftdicht verschließbar sein. Bei Mauerwerk eignet sich dazu am besten ein Tonnengewölbe mit einem Boden von Steinplatten, welcher nach der Mitte zu geneigt ist, zum Abfluß der Mutterlauge. Die Kammern aus Eisenblech sind häufig ausrangirte alte „Kofferkessel" oder andere große Behälter; sie werden häufig von bedeutenden Dimensionen angelegt, jedenfalls so, daß man darin herumgehen kann; im Uebrigen kommt es gar nicht auf ihre Form an. Sie fassen bis 60 Tonnen Krystallsoda und geben dann 30 Tonnen Bicarbonat. Sie werden meist in der Art mit einander verbunden, daß das Gas aus einer Kammer in die andere übertreten kann, um systematisch ausgenutzt zu werden; das frische Gas geht immer in die älteste Kammer und erst dann in die zuletzt beschickte Kammer. Die Eingangsthüren müssen dicht verschließbar sein und werden eventuell noch mit Thon verstrichen. Da bei der Absorption der Kohlensäure trotz der Verflüssigung des Krystallwassers viel Wärme frei wird, welche dem Processe schädlich werden kann, so sind eiserne Kammern, welche die Wärme schneller ableiten, den gemauerten vorzuziehen.

Im Innern findet man hin und wieder Einsätze über einander zur Aufnahme der Soda angebracht. In den großen englischen Fabriken fehlen diese jedoch

und die Kammern werden daselbst gänzlich mit großen Stücken der Krystallsoda in regelmäßigen Lagen angefüllt, wie man diese als Krusten von 10 bis 15 cm Dicke in den großen Krystallisirgefäßen bekommt. Allenfalls spart man durch einfache Einrichtungen (Holzbänke, Latten u. dergl.) einen Raum von 30 cm Höhe unter der ganzen Lage aus, in welchen die Kohlensäure eintritt und sich gleichmäßig verbreiten und in dem sich zugleich die Lauge ansammeln kann; der Abzug für das Gas ist immer an der Decke.

Während des Einleitens der Kohlensäure wird viel Wasser aus der Krystallsoda frei, nach folgender Gleichung:

$$Na_2CO_3, 10\,H_2O + CO_2 = 2\,NaHCO_3 + 9\,H_2O.$$

Dieses Wasser bleibt natürlich mit Salzen gesättigt und löst namentlich auch die geringen Mengen von Chlornatrium und Sulfat, welche die Krystallsoda begleiten, fast vollständig auf, ebenso wie die etwa vorhandenen färbenden Substanzen. Die Lösung fließt meist continuirlich durch ein Rohr im Boden der Kammer ab, welches S-förmig gebogen ist, um den Austritt des Gases zu hindern. Das Aufhören dieses Abfließens ist ein Zeichen, daß die Absorption ihrem Ende nahe ist, was gewöhnlich bei den großen Kammern sechs bis neun Tage dauert. Sicherere Anzeichen dafür sind diese: Man stößt mit einer starken Eisenstange durch ein dazu vorhandenes, sonst verstöpseltes Loch in der Kammerwand in das Innere hinein; erst wenn die Stange bis zur Mitte der Kammer gelangen kann, ohne auf harte Krusten von Krystallsoda zu treffen, ist das Bicarbonat fertig. Eine sicherere Probe ist es, wenn ein Muster aus dem Inneren nach dem Auflösen in Wasser mit Quecksilberchlorid keinen gelben Niederschlag, sondern nur eine weiße Trübung giebt.

Wenn die Absorption beendet ist, unterbricht man den Kohlensäurestrom, öffnet die Arbeitsthür und räumt nach einiger Lüftung die Kammer aus. Man findet in derselben die Krystallsoda ohne Veränderung ihrer Form, also als Pseudomorphosen, in Bicarbonat verwandelt, welches aber noch sehr feucht ist und getrocknet werden muß. Dies geschieht in Trockenstuben, welche damit ganz oder auf mehrfach über einander angebrachten Gestellen gefüllt und durch heiße Luft oder Dampfröhren bis auf 40° oder höchstens 45° erwärmt sind. Noch besser wäre ein Kohlensäurestrom von gleicher Temperatur, welcher aber zu theuer kommt. Man hat auch versucht, Feuergase durch einen Ventilator oder Kamin abzusaugen, auf obige Temperatur abzukühlen und durch feine Drahtsiebe von Ruß und Flugstaub zu befreien, fand aber, daß man dabei doch die gewünschte schneeweiße Farbe des Bicarbonats nicht erzielen konnte. Das Trocknen dauert oft acht bis zehn Tage. Man erhält etwa 50 Proc. Bicarbonat von dem angewendeten Gewichte Sodakrystalle; wenn letztere verwittert waren, natürlich mehr. In letzterem Falle geht übrigens die Verwandlung in Bicarbonat leichter und schneller von statten.

Das getrocknete Bicarbonat wird schließlich in horizontalen Mühlen von derselben Construction wie gewöhnliche Getreidemühlen äußerst fein gemahlen und durch ein Cylindersieb von Messingdraht oder Seidengaze von etwa 60 Oeffnungen auf den Quadratcentimeter gesiebt. Man muß beim Mahlen mit Sorgfalt darauf achten, daß die Mühle nicht heiß werde; das Bicarbonat verschlechtert

sich sonst in seiner Qualität durch Verlust von Kohlensäure. Schon bei längerer Aufbewahrung im Magazin, namentlich aber an freier Luft, geht etwas Kohlensäure fort. Das Bicarbonat wird meist in Originalfäßchen von genau einem englischen Centner (50,75 kg) verpackt.

Aus der abfließenden Mutterlauge wird durch Eintrocknen und Calciniren eine raffinirte Soda von 36 Proc. Na_2O gewonnen; ihres Bicarbonatgehaltes wegen eignet sich diese Lauge aber vorzüglich dazu, um schwefelnatriumhaltige Rohsodalauge zu entschwefeln (S. 520), wobei der alkalimetrische Gehalt der letzteren freilich ein wenig erniedrigt wird, in Folge des mit eingeführten Chlorides und Sulfates.

Die von Mohr vor vielen Jahren vorgeschlagene Methode, bei welcher die Bildung einer Lauge dadurch ganz vermieden wurde, daß man 1 Thl. gepulverte Sodakrystalle mit 3 Thln. calcinirter Soda mischte und der Einwirkung der Kohlensäure aussetzte, hat sich gar nicht bewährt, einmal, weil dabei zu viel Wärme frei wird und bei größeren Massen das gebildete Bicarbonat sich wieder zersetzen kann, zweitens, weil die calcinirte Soda noch viel unreiner als die Krystalle ist und die Reinigung durch Abfließen der Lauge fortfällt. Daß aber das Princip von Mohr sich in verbesserter Form durchführen läßt, zeigt das gleich zu beschreibende Verfahren von Carey, Gaskell und Hurter. Uebrigens ist die Mohr'sche Vorschrift den Herren Lewis und Menzies trotz der Voruntersuchung in Amerika im Jahre 1878 patentirt worden (Nr. 202 356)!

Babbitt (Am. Pat. Nr. 265 367 und 265 368) will die Behandlung der Soda mit Kohlensäure in einer starken eisernen Kammer unter Druck vornehmen, um die Absorption zu begünstigen. Ein Theil des Gases wird durch ein Rohr abgeführt und dient als Injectionsstrahl, mittelst dessen Soda gegen eine Scheidewand in einer anderen Kammer in Form eines feinen Pulvers angeschleudert wird, um in diesem Zustande die Kohlensäure besser zu absorbiren.

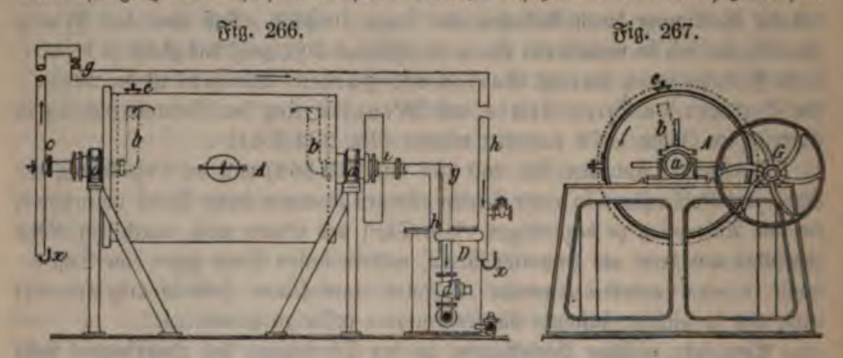
Eine sehr wichtige Verbesserung in der Darstellung des Bicarbonats stellt die Erfindung von Carey, Gaskell und Hurter dar (Engl. Pat. Nr. 2876, 1882; Deutsch. Pat. Nr. 21 954 und 24 490). Statt der gewöhnlichen Krystallsoda, von deren Wasser nur ein Zehntel bei der Umwandlung zu Bicarbonat in Reaction tritt, während die übrigen neun Zehntel zur Bildung einer, eine Menge von Salz mit sich wegführenden Mutterlauge dienen, verwenden sie das (aus nach ihrem Verfahren gereinigten Laugen) in der Hitze ausgeschiedene reine Monohydrat, Na_2CO_3, H_2O (crystal carbonate S. 612), oder an Stelle dessen auch wasserfreies Salz unter Zuführung des zur Reaction erforderlichen Wassers in Dampfform, unter mechanischer Bewegung. Um aber die bei der Reaction auftretende Wärme, die das gebildete Bicarbonat wieder großentheils zersetzen würde, abzuleiten, mußte eine besondere Einrichtung ersonnen werden, wie sich im Folgenden zeigen wird.

Der zu diesem Verfahren dienende Apparat ist in Fig. 266 u. 267 (a. f. S.) gezeigt. Er besteht aus einem drehbaren Cylinder *A*, der bei einer Länge von 2,43 m und einem Durchmesser von 1,67 m etwa 1500 kg Füllung aufnimmt und daraus 2000 kg Bicarbonat liefert. Er ist mit Hohlzapfen *a* versehen, durch welche die Rohre *b* in den Cylinder eintreten und dort aufwärts gebogen sind, um sich nicht

zu verstopfen; sie können von den Oeffnungen *e* aus gereinigt werden. Das Abzugsrohr *c* ist in die Höhe geführt und durch *g*, *h*, *i* wieder mit dem Cylinder *A* verbunden. Wenn das Rohr *c* bis *g* eine Höhe von etwa 9 m erhält, so soll der durch die Abkühlung hervorgerufene Unterschied im specifischen Gewicht der Gase in den auf- und abwärts führenden Röhren einen Kreislauf hervorrufen, wodurch die im Laufe des Processes aus der Masse entweichende Feuchtigkeit aus dem Cylinder in die Röhren geführt und dort condensirt wird; sie sammelt sich unten und wird durch den Heber *x* entfernt, während das davon befreite Kohlensäuregas durch *h* wieder nach *A* gelangt. Um diesen Kreislauf in Gang zu setzen, braucht man nur den oberhalb *x* im Rohre *h* angebrachten Hahn einige Augenblicke zu öffnen; er wird dann von selbst unaufhörlich fortgehen. (Die Erfahrung hat gezeigt, daß man denn doch diesen Kreislauf durch eine in die Rohre eingeschaltete Pumpe befördern muß.)

Wenn der Cylinder mit etwa 1500 kg Monohydrat oder 1300 kg wasserfreier Soda gefüllt und verschlossen ist, wird er mittelst Riemscheibe in langsame Umdrehung (zwei bis sechs Mal pro Minute) versetzt und nun durch *y* Kohlen-

Fig. 266. Fig. 267.



säure, bei wasserfreiem Salze zugleich auch Wasserdampf, eingeführt. Die Kohlensäure wird unter starker Erwärmung absorbirt, und zwar so regelmäßig daß man den Proceß nach einiger Uebung ganz nach der Temperatur und der Zeit leiten kann. Mit fortschreitender Absorption fällt auch die Temperatur und nach fünf bis sechs Stunden, bei Kohlensäure allein, ist der Proceß beendigt; bei Anwendung von trockenem Salze dauert er zehn bis zwölf Stunden. Im letzteren Falle wird zwei bis drei Stunden vor Ende der Operation der Wasserdampf abgestellt und nur trockene Kohlensäure eingeleitet. Am besten wird der Wasserdampf der Kohlensäure schon vorher in einem kleinen Koksthurme von 1,2 m Höhe und 1,5 m Durchmesser beigemengt, und zwar in der Art, daß das Gasgemenge mit einer Temperatur von 82° austritt, wo es dann mit Wasserdampf gesättigtes Kohlensäuregas enthält, d. h. etwa gleiche Volumina von beiden, wie es zur Bildung des Bicarbonats gerade nöthig ist. Dadurch daß in den letzten Stunden nur trockene Kohlensäure durch den Apparat geht, und die überschüssige Feuchtigkeit, wie oben, immer wieder ausgetrieben und in den äußeren Röhren condensirt wird, erhält man zuletzt ein völlig trockenes Bicarbonat, das nach dem Erkalten sofort gemahlen und verpackt werden kann.

Will man unreine Kohlensäure (aus Koks- oder Kalköfen) verwenden, so wendet man zwei oder mehr Cylinder an, bei denen die Gase aus dem einen in den anderen und schließlich ins Freie treten. Zwischen je zwei Cylindern ist ein Gastrocken- und Anfeuchtungsapparat angeordnet, so daß man die Gase nach Bedarf entweder trocken oder feucht in den nächsten Cylinder übertreten lassen kann. Im Patente ist diese Einrichtung durch Zeichnungen und genaue Beschreibung näher verdeutlicht; sie mag hier fortbleiben, da es augenscheinlich viel schwieriger ist, ein hochgrädiges Product mit solcher unreinen Kohlensäure als mit reiner, wie oben beschrieben, zu erhalten, und der Proceß factisch nur mit letzterer betrieben zu werden scheint. Man kommt mit reiner Kohlensäure auf ein Bicarbonat von 97 Proc. $NaHCO_3$, während man nach dem alten Verfahren kaum auf 90 Proc. kommt. Dies, sowie die größere Billigkeit des Betriebes, hatte dem eben beschriebenen Verfahren gegenüber dem alten das Uebergewicht gegeben, bis es selbst durch das noch billigere Bicarbonat von der Ammoniaksodafabrikation in den Hintergrund gedrängt wurde.

Die Analyse eines nach dem obigen Verfahren fabricirten, in Manchester 1887 ausgestellten Bicarbonats (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 697) zeigte: $NaHCO_3$ 99,48 Proc., Na_2CO_3 0,33 Proc., NaCl 0,05 Proc., Na_2SO_4 0 Proc., $MgCl_2$ 0 Proc., H_2O 0,10 Proc., Unlösliches 0 Proc., insgesammt 99,96 Proc. Man hat es hier natürlich nur mit einem „Ausstellungsproduct“ und einer Ausstellungsanalyse zu thun. In der Wirklichkeit besaß das nach diesem Verfahren dargestellte Product einerseits keinen so hohen Gehalt an wirklichem Bicarbonat und zeigte andererseits meist einen, wenn auch geringen Gehalt an Thiosulfat, wie er eben aus den Sodalaugen stammte. Dies schadete, nachdem es bekannt geworden war (vgl. S. 99), seiner Verwendung sehr, die durch das äußerst billige Ammoniak-Soda-Bicarbonat noch mehr eingeschränkt worden ist.

Bicarbonat neben Ammoniumnitrat. Gerlach zeigte 1877 (Polyt. Journ. **223**, 83), daß man Natriumnitrat nach der Reaction des Ammoniaksodaverfahrens durch Behandlung mit Ammoniak und Kohlensäure in Natriumbicarbonat umsetzen könne, wobei Ammoniumnitrat in der Mutterlauge bleibt; doch ist die Zersetzung stets sehr unvollständig. Chance (Engl. Pat. Nr. 5919, 1885) will die obige Reaction unter Druck vornehmen, wobei die Darstellung von Ammoniumnitrat das Hauptziel zu sein scheint.

Die Fabrikation von käuflichem Bicarbonat bei der Ammoniaksoda-Fabrikation durch Reinigung des bei dieser ja stets als Zwischenproduct auftretenden Natriumbicarbonats von Ammoniak ist in neuerer Zeit zu so großer Bedeutung gelangt, daß die Bedürfnisse des Handels meist aus dieser Quelle versorgt werden; da jedoch diese Industrie unzertrennlich mit derjenigen der Ammoniaksoda verknüpft ist, so müssen wir ihre Beschreibung auf den dritten Band aufschieben; ebenso diejenige des „Sesquicarbonats“ von Watts u. Richard's, das in Wirklichkeit Urao, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $2H_2O$ ist (vgl. S. 47).

Prüfung des Bicarbonats. Da dieser Artikel zum größten Theile zu medicinischen oder Nahrungszwecken bestimmt ist, so verlangt man mit Recht von ihm einen größeren Grad der Reinheit als von anderen nur zu technischen

Zwecken bestimmten Chemikalien. Das Bicarbonat kommt theilweise in sehr weißen, luftbeständigen, geruchlosen, dichten, krystallinischen Krusten von mild salzigem und ganz wenig alkalischem Geschmack in den Handel, das englische als schneeweißes, äußerst fein gemahlenes Pulver. Das letztere verliert schon bei längerem Liegen an der Luft einen Theil seiner Kohlensäure, während die Krusten beständiger sind. Es muß sich völlig klar im Wasser lösen und nach dem Ansäuern mit Chlorbarium und mit Silbernitrat nur ganz geringe Fällungen von Sulfat oder Chlorid geben. Von metallischen, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Verunreinigungen muß es absolut frei sein. Alle diese Bedingungen sind sehr leicht zu erfüllen, schwerer dagegen diejenige, daß dem Bicarbonat kein Monocarbonat oder Urao beigemengt sei. Dies kann durch die im zweiten Capitel, S. 99, angeführten qualitativen Prüfungsmethoden, mit Sicherheit aber nur durch quantitative Analyse ermittelt werden (S. 101). Das den strengsten Anforderungen entsprechende Bicarbonat, wie dasjenige von Howard in London, das den vielfachen Preis des gewöhnlichen erzielt, wird wohl auf nassem Wege hergestellt. Das nach den S. 615 u. 618 beschriebenen Verfahren dargestellte Bicarbonat entspricht selten allen Anforderungen der Pharmakopöen.

Anwendung des Bicarbonats. Bei weitem die größte Menge alles fabricirten Bicarbonats wird in Amerika, weniger in Europa, als „Backpulver“ bei der Brotbereitung verwendet; nur hierauf ist die großartige Production dieses Artikels (siehe dessen Statistik zusammen mit derjenigen der Soda) in England gegründet. Das Salz genießt aber auch eine sehr ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel gegen Säurebildung im Magen und gegen Blasenstein; das sogenannte Bullrich'sche Salz und das Tomlinson'sche Milchpulver sind gewöhnliches Bicarbonat; die Brausepulver, Seidlitzpulver u. dgl. enthalten es als nothwendigen Bestandtheil; die Emser, Vichy- oder Sodapastillen bestehen wesentlich aus diesem Salze, vermischt mit Zucker und in Pastillenform gepreßt; auch wird es zur Bereitung von moussirenden Getränken im kleinen Maßstabe angewendet. In der Haushaltung dient es als Backpulver, zum Abstumpfen der Säure in der Milch und in manchen Speisen, zum Weichmachen des Wassers für Bereitung von Thee und Hülsenfrüchten &c.

Im Laboratorium benutzt man das Natriumbicarbonat als bequemes und billiges Mittel zur Darstellung von reiner Soda. Eigentlich technische Verwendungen hat es wenig; u. A. zu Vergoldungs- und Verplatinirungsflüssigkeiten, zuweilen zum Waschen der Wolle und Entschälen der Seide und zur Füllung der Extincteurs. Die Vorschläge zur Verwendung dieses Salzes zur Sodafabrikation mit Schwefelnatrium &c. werden anderweitig besprochen.

Von neuen Vorschriften für Backpulver sei nur hingewiesen auf diejenigen von Horsford u. Catlin (Am. Pat. Nr. 270688: Befeuchtung des Bicarbonats mit einer Bittersalzlösung, um durch das entstehende Magnesiumcarbonat die Wirkung des beigemengten sauren Salzes auch beim Feuchtwerden zu hindern) und dasjenige von Mc. Donald (Engl. Pat. Nr. 306, 1884: Reismehl 1 bis 2 Thle., Bicarbonat 1 Thl., Kalium- oder Natriumsulfat 1 bis $1^1/_2$ Thle.). Napier (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 545) verwirft Weinsäure, Citronen-

säure und Weinstein als Zumischmittel wegen ihres häufigen Bleigehalts, Bisulfate wegen ihrer purgirenden Eigenschaft und weist als besser auf die sauren Phosphate von Ammoniak, Kali und Kalk hin, die schon längst dafür verwendet worden sind.

Die Darstellung von gefälltem schwefelsaurem Kalk (Perlweiß, Pearl hardening).

Im englischen Handel geht unter dem Namen „Pearl hardening" ein Artikel, welcher in bedeutender Menge von Papierfabrikanten als Zusatz zu Ganzzeug gebraucht wird. Auch in Deutschland ist ein ähnlicher Artikel als „Perlweiß" verbreitet; der hohe Preis, welchen beide Artikel behaupten, scheint zu beweisen, daß dieser Stoff doch den Papierfabrikanten zusagen muß. Es ist dies schwefelsaurer Kalk in einem eigenthümlichen Zustande von Krystallisation, mineralogisch identisch mit Gyps, aber doch in keiner Weise durch natürlichen Gyps ersetzbar, und wird in einer großen englischen Fabrik in folgender Weise als Nebenproduct der Bicarbonatfabrikation dargestellt. Während die anderen Fabriken die dabei abfallende Chlorcalciumlösung fortlaufen lassen, wird sie hier mit Schwefelsäure gefällt und das Pearl hardening als Handelsproduct gewonnen.

Die Chlorcalciumlösung enthält noch ein wenig freie Salzsäure und wird deshalb zunächst nach einem Behälter geleitet, wo man sie durch Aetzkalk (Abfall von der Chlorkalkfabrikation) vollständig neutralisirt. Ein kleiner Ueberschuß von Kalk schadet durchaus nichts. Die Flüssigkeit wird, trüb wie sie ist, durch eine eiserne Druckpumpe nach einem hoch gelegenen Behälter gepreßt und dort der Abklärung durch Ruhe überlassen. Die klare Lauge wird dann in ein großes viereckiges, mit Guttapercha ausgekleidetes Holzgefäß gelassen und auf 1,075 specif. Gewicht gebracht. Ihr Volum wird genau gemessen und dann eine vollkommen äquivalente Menge von Schwefelsäure aus einem Maßgefäße hereinlaufen gelassen. Die Stärke dieser Säure nimmt man nicht höher als 1,230 specif. Gew. Der Gyps scheidet sich sofort aus, und man läßt nach gutem Umrühren die ganze Mischung durch ein am Boden des Gefäßes angebrachtes Zapfenloch in die direct darunter stehenden Filter ablaufen. Die Filter sind längliche, viereckige Holzkästen, mit Guttapercha ausgeschlagen, und haben einen von beiden Seiten nach der Mitte zu sich absenkenden Boden (Bootform). In gewissen Zwischenräumen liegen darauf dreieckige Stücke Holz, deren Oberseite bis an den senkrechten Theil des Kastens reicht; sie dienen als Träger für der Länge des Kastens nach liegende Latten von 25 mm Dicke, welche durch Guttapercha-Streifen von 6 mm Dicke in gleichmäßiger Entfernung von einander gehalten werden. So entsteht also ein Rost mit Stäben von 25 mm Breite und 6 mm Oeffnung. Ueber denselben wird ein Baumwollentuch glatt aufgelegt und an den Kanten herum durch starke Holzleisten niedergedrückt. Die Stärke der Guttapercha, mit der sowohl diese als die anderen vorkommenden Gefäße ausgekleidet sind, beträgt etwa 6 mm. Diese Filter arbeiten sehr gut; sie verstopfen sich nicht leicht und lassen nur selten eine Reinigung nothwendig werden. Die Flüssigkeit läuft aus ihnen in dickem

Strahle durch ein Rohr von Guttaperdha ab, und in zwei Stunden sind sie hinreichend trocken. Man wäscht dann den Niederschlag mit klarem, filtrirtem Kalkwasser drei Stunden lang aus. Dabei benutzt man eine einfache Vorrichtung von Holz, um es über den Niederschlag zu vertheilen, rührt diesen aber nicht auf, sondern läßt es einfach durchlaufen. Dieses Waschwasser wird der schwachen Salzsäure beigemischt, bevor sie in die Kalksteincisternen fließt. Nach dem Auswaschen wird der Kuchen von Gyps ausgestochen und in Preßsäcke von Linnenzeug (hier wendet man nicht Baumwolle an) gepackt. Den Preßsäcken wird durch 1 cm hohe Reifen von Guttaperdha Stabilität gegeben und sie werden mit diesen in die Pressen eingesetzt. Die aufrecht stehenden Preßcylinder haben ein Futter von Messing, welches der Länge nach cannelirt ist, des besseren Ablaufens der Flüssigkeit wegen. Das Pressen geschieht durch vermittelst Menschenkraft bewegte Schrauben. Wenn der Kuchen aus der Presse kommt, enthält er noch 40 Proc. Wasser, und fühlt sich noch feucht an; er wird aber nicht weiter getrocknet, sondern kommt ohne Weiteres in den Handel, nachdem er in parallelepipedische Stücke zerschnitten worden ist.

Vierzehntes Capitel.

Die Betriebsresultate der Sodafabrikation.

Das Ausbringen in der Sodafabrikation bleibt hinter der Theorie bei weitem zurück. Da die Aequivalente von Natriumsulfat und Carbonat sich wie 71 : 53 verhalten, so sollten 100 chemisch reines Na_2SO_4 74,65 reines Na_2CO_3 oder 43,66 Na_2O geben. Setzt man das Sulfat als 96procentig an, so sollte es immer noch 71,66 Proc. reines Na_2CO_3 liefern, oder 41,91 Proc. alkalimetrisch nachweisbares („nutzbares") Na_2O. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Wenn man Gelegenheit hat die wirklichen Fabrikationsbücher einzusehen, oder vertrauliche Mittheilungen zu bekommen, so findet man, daß die höchste technische Ausbeute der besten englischen Fabriken aus 96procentigem Sulfat wohl sehr selten über 69 bis 70 Proc. Soda, aber nicht reine, sondern nur 52grädige (= 89 Na_2CO_3) ist, das heißt nur 35,88 bis 36,40 (statt 41,91) Na_2O. Auch bei Fabriken, welche mit Cylinderöfen arbeiten, und deren Soda mithin bedeutend stärker ausfällt, ist das dem Verfasser bekannte Maximum 36,5 Na_2O, und dieses wurde in der That sehr selten erreicht. Es beruht, wie Fachgenossen behaupten, auf Selbsttäuschung durch Verwendung „reichlicher" Beschickungen von Sulfat beim Schmelzen (s. u.). Es sind ihm aber auf der anderen Seite besonders schlechte Fälle bekannt, wo man nur 65 Thle. von 51procentiger Soda erhielt = 33,15 Na_2O. Der beste dieser Fälle repräsentirt einen Verlust von 12,2 Proc., der schlechteste von 20,9 Proc. des Natrons. Ein Ausbringen von 35,8 Proc. an nutzbarer Soda, aus 96procentigem Sulfat, also 85,7 Proc. der

möglichen, oder ein Verlust von 14,3 Proc. darf in England für ein recht gutes Mittelresultat gelten; dieses wird durch 69 Thle. Soda von 52° repräsentirt. Manche Fabrikanten täuschen sich freilich selbst, wenn sie höhere Ziffern herausrechnen, aber nicht controliren, wieviel weniger ihr Sulfat auswiegt, als es sollte; denn einer der gewöhnlichsten Kniffe von Werkmeistern ist es, das Sulfatgewicht jeder Beschickung ein wenig schwer zu machen, damit das Ausbringen an Soda scheinbar höher herauskommt. Hill (Chem. News 30, 37), selbst ein Fabrikdirigent, erklärt es für einen nicht ungewöhnlichen Fall, daß 2 bis 6 Proc. Sulfat mehr als die nominelle Quantität beschickt werden, und dem Verfasser sind ähnliche Fälle recht wohl bekannt. Folgende Angaben sind dem mir zur Einsicht verstatteten Fabrikationsbuche einer der größten, neuesten und best geleiteten englischen Fabriken entnommen. Ausbringen an Soda aus dem Sulfat, ins Magazin gewogen: 73,5 Proc. als 48grädige Soda berechnet = 35,28 Proc. Na_2O (= 15,8 Proc. Verlust). Das Facturengewicht zeigte aber gegenüber dem Sollgewicht, nach Abrechnung des zugemischten Kochsalzes, ein Manco von 2,77 Proc., wovon sich 1 Proc. dadurch erklärt, daß Bruchtheile von Graden nicht in den Facturen gezählt werden, was z. B. bei $^1/_2$ Grad Na_2O fast genau 1 Proc. ausmacht. Das übrig bleibende Manco kommt auf Kosten des Verlustes beim Mahlen, und der unausbleiblichen Wägungsdifferenzen beim Ein- und Auswägen. Einige Jahre später erreichte jedoch dieselbe Fabrik ein Ausbringen an verkaufter Soda von 73,9 Proc. 48procentige Soda, also 35,47 Proc. Na_2O (= 14,9 Proc. Verlust). Diese Ziffer bezieht sich auf das Ausbringen in Procenten des Sulfats; in Procenten des angewendeten Salzes machte es 81,35 aus. Eine der bestgeleiteten Fabriken in Lancashire erzielt 71 Proc. des Sulfats, als 50procentige Soda berechnet (übrigens in der That sämmtlich 57 bis 58 englische Grade, Liverpooler Analyse, zeigend); dies entspricht 35,5 Proc. Na_2O, giebt also fast genau dasselbe Resultat wie oben. Bei dem Péchiney-Weldon'schen Verfahren wird das Ausbringen = 78,68 Proc. Soda von 48 Proc. Na_2O (Liverpooler Analyse) angegeben, jedenfalls aus 96procentigem Sulfat.

Nach Landolt (Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie I, 442) beträgt in deutschen Fabriken die durchschnittliche Ausbeute aus reinem Natriumsulfat an reinem Carbonat 64 Proc.; dies ist = 37,43, oder auf 96procentiges Sulfat bezogen, 35,9 Proc., also etwas mehr als die englischen Angaben. Aber nach Auskunft von Herrn Generaldirector Schaffner erhält man aus 100 Sulfat nur 70 Soda von 90° oder 63 von 100°, was mit den englischen Resultaten besser stimmt. Bei Anwendung des außerordentlich reinen Salzes von Neu-Staßfurt (Schacht Agathe), mit fast constant 99 Proc. NaCl, erhält man auf:

100 Salz = 120 Sulfat,
100 Sulfat = 150 Rohsoda,
100 Soda (90 Proc.) = 214 Rohsoda,
100 Soda (90 Proc.) = 142,6 Sulfat,
100 Soda (90 Proc.) = 118,8 Salz.

Man vergleiche auch die hinten gegebenen Resultate von Mactear.

Die Ursachen dieses bedeutenden Verlustes gegenüber dem theoretisch möglichen Resultate sind sehr zahlreich, und sind durch die Veröffentlichungen von Hargreaves (Chem. News 15, 219), Wright (ebend. 15, 259); beide in Wagner's Jahresb. 1867, S. 186; Mactear (ebend. 25,54), besonders aber durch positive Untersuchungen von Scheurer-Kestner (Compt. rend. 70, 1352; 75, 1184; Wagner's Jahresb. 1870, S. 178; 1873, S. 258) ans Licht gezogen worden.

Sie lassen sich auf folgende Punkte zurückführen:

1. Mechanisches Fortführen von Salzen in die Feuerzüge und den Kamin. Man kann ein solches durch den Sulfatgehalt des Flugstaubes in den Zügen, nicht nur vom Sodaschmelzofen, sondern auch vom Calcinirofen constatiren.

2. Verflüchtigung von Natriumverbindungen. Wright setzt den Betrag dieses Verlustes (wohl einschließlich des vorigen) auf 1,14 Proc. des ganzen Natriumgehaltes an. Er wird natürlich um so größer sein, je heißer der Ofen geht, und schon aus diesem Grunde sollte man den Arbeitern nicht gestatten, bei größerer Hitze als nöthig zu arbeiten. Es ist zwar nicht anzunehmen, daß die Temperatur des Ofens für gewöhnlich über dem Verflüchtigungspunkte des Natriumcarbonats und -sulfats stehe, aber durch einen schnellen Strom heißen Gases können sie wohl im geschmolzenen Zustande unter ihrem Siedepunkte verdampft werden, wie dies in zahlreichen anderen Fällen beobachtet wird. Dieser Punkt ist von Scheurer-Kestner näher untersucht worden. Er wendet sich gegen die Annahme verschiedener Chemiker (Unger, Stromeyer), daß sich im Sodaofen metallisches Natrium verflüchtige — eine Annahme, welche übrigens durch F. Fischer's Analysen der Sodaofengase (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 9, 1559), in denen er stets überschüssigen Sauerstoff fand, völlig unhaltbar geworden ist. Bei genauen Versuchen erhielt Usiglio in der Fabrik zu Chauny sämmtliches Natrium in den Producten wieder, und ein Irrthum war dabei um so mehr ausgeschlossen, als auch Calcium und Schwefel vollständig wieder nachgewiesen werden konnten. Dagegen konnten nach Versuchen von Stohmann (Stohmann-Kerl's techn. Chemie, 3. Aufl., 5, 353) von 100 Sulfat nach genauen Versuchen in gewöhnlichen Oefen nur 97,72 Proc., in Cylinderöfen nur 99,53 Proc. wieder in dem Producte nachgewiesen werden. Daß ein gewisser Verlust im Sodaofen stattfindet, wird durch den Flugstaub, welcher oft 50 bis 60 Proc. Natriumsulfat enthält, die Verunreinigung der Laugen bei Oberfeuer-Pfannen, die Verglasung der Gewölbeziegeln ꝛc. bestimmt nachgewiesen, und wird man wohl Wright's und Stohmann's Angaben mehr Glauben schenken müssen, als denen von Usiglio, welche Scheurer-Kestner anführt, und nach denen man jedes Kilogramm des beschickten Natrons in der Rohsoda wiedererhalte.

3. Durch Verbindung von Soda mit den Ofenbestandtheilen. Namentlich die Sohle des Ofens absorbirt ziemlich viel Soda; doch macht dies im Laufe eines Jahres keinen sehr bedeutenden Bruchtheil eines Procentes aus. Mehr geht freilich verloren, wenn man geschmolzene Rohsoda durch die Feuerbrücke hindurch in den Aschenfall laufen läßt.

4. Durch unvollkommene Verwandlung von Natriumsulfat in Carbonat im Sodaofen. Dieser Verlust ist ungemein verschieden, je nach der Ausführung der Sodaschmelze. Hargreaves schlägt ihn auf ein Minimum von 2,19, oder ein Maximum von 9,22 des Sulfats an; Wright auf 3,49 Proc.; Mactear auf 1,53 Proc. Bei Cylinderöfen jedoch beträgt er gewöhnlich unter 1 Proc. Zu wenig Kohlen oder Kreide, zu wenig oder zu viel Hitze, namentlich auch schlechtes Durcharbeiten der Masse erhöhen den Verlust.

5. Durch die Bildung von unlöslichen Natriumverbindungen. Es ist längst bekannt gewesen, daß um so weniger Soda erhalten wird, je mehr Asche die Mischungskohle hält, indem sich unlösliche Doppelsilicate von Natrium und Thonerde, oder auch von Natrium und Kalk bilden. Auch die Ziegel des Ofens tragen hierzu natürlich bei, ebenso wie der (stets geringe) Gehalt des Sulfats und des Kalksteins an Thonerde und Kieselsäure. Wright setzt den Verlust aus dieser Quelle auf 5,44 Proc. des Natrons. Sehr wichtig sind aber namentlich die Untersuchungen von Scheurer-Kestner über diesen Punkt. Er wies zuerst bestimmt nach, daß die hauptsächlichste Ursache der Bildung von unlöslichen Natriumverbindungen der Kalkstein sei, von welchem ja in den gewöhnlichen Sodaöfen weit mehr als das Aequivalent gebraucht wird. In einer Reihe vergleichender Versuche mit denselben Beschickungsmaterialien fand er, daß, wenn auf 100 Na_2SO_4 nur 95 Kalkstein kam, der Natriumgehalt des Sodarückstandes 0,35 bis 0,41, im Mittel 0,39 betrug; dagegen bei

98	Theilen Kalkstein	0,59
102	" "	0,86
107,5	" "	1,27
111,0	" "	1,30
112,0	" "	1,36

Die Menge des in den Rückständen verbleibenden Natriums wächst also proportional mit dem angewendeten Kalkstein, und ist wohl jedenfalls die Bildung eines unlöslichen Natrium-Calciumcarbonats (Gay-Lussit, vgl. S. 525) neben Silicaten anzunehmen. Scheurer-Kestner wies ferner nach, daß es namentlich das Kalkhydrat ist, welches erhebliche Mengen von Natriumcarbonat zurückhält (bei directen Versuchen 4,95 und 4,75 Proc.), während es auf Aetznatron sehr wenig wirkt. Es scheint also, als ob der Kalk beim Auflösen, indem er in Hydrat übergeht und auf das aufgelöste Natriumcarbonat wirkt, eine gewisse Menge desselben in unlöslichen Zustand überführe. Die Meinung Scheurer-Kestner's wird einmal dadurch bestätigt, daß man auch beim Kausticiren der Soda durch Aetzkalk einen ähnlichen Verlust an unlöslich werdendem Natron bemerkt, und zweitens dadurch, daß, wie früher gezeigt (S. 467), bei dem Mactear'schen Verfahren im Cylinderofen, wo man nur die theoretische Kalkmenge zusetzt, auch weniger unlösliche Soda im Rückstande beobachtet wird.

Das von Scheurer-Kestner und von Jurisch (Chem. Ind. 1880, S. 377) vermuthete Natrium-Calciumcarbonat wurde von Watson Smith und Liddell künstlich hergestellt, jedoch nicht in reinem Zustande (Chem. News

b) Kosten in Belgien.

		Frcs.	Cent.		Frcs.	Cent.
1669 kg Sulfat	à	106	26	=	177	34
1920 „ Kalkstein	à	1	60	=	3	07
4020 „ Steinkohle	à	9	65	=	38	78
Beleuchtung					1	08
Arbeitslohn					29	81
					250	08
Dazu Reparaturen		12	31			
„ Generalkosten		7	72			
„ Verpackung		12	—		32	03
					282	11

In einer anderen Fabrik in Belgien kamen die 1000 kg Soda ohne Generalkosten, Reparaturen und Verpackung auf 245,79 Frcs.

Im Jahre 1873 stellten sich nach Erfahrungen des Verfassers die Kosten in einer mittelgroßen nordenglischen Fabrik für eine Tonne Sodasalz (Secunda) von 52° = 89 Proc. Na_2CO_3:

	Preise von 1873 pro 1000 kg		Pfd. Strl.	Sh.	P.
850 kg Schwefelkies 48 Proc.	à 25 Sh.	=	1	1	3
16 „ Natronsalpeter	à 320 Sh.[1])	=	—	5	1
1250 „ Kochsalz	à 25 Sh.	=	1	11	3
1750 „ Kreide	à $3^1/_2$ Sh.	=	—	6	2
3000 „ Kohlen	à $12^1/_2$ Sh.[2])	=	2	2	—
Fässer			—	13	—
Arbeitslohn			1	15	—
Reparaturen			—	15	—
Kleinere Verbrauchsartikel			—	2	—
Verwaltung, Steuern, Versicherung ꝛc.			—	6	—
	Kosten für 1000 kg		8	16	9

	Preise von 1876 pro 1000 kg		Pfd. Strl.	Sh.	P.
850 kg Schwefelkies 48 Proc.	à 18 Sh.	=	—	15	4
16 „ Natronsalpeter	à 210 Sh.[1])	=	—	3	4
1250 „ Kochsalz	à 16 Sh.	=	1	—	—
1750 „ Kreide	à $2^1/_2$ Sh.	=	—	4	4
3000 „ Kohlen	à $5^1/_2$ Sh.[2])	=	—	16	6
Fässer			—	11	—
Arbeitslohn			1	15	—
Reparaturen			—	12	—
Kleinere Verbrauchsartikel			—	2	—
Verwaltung, Steuern, Versicherung ꝛc.			—	6	—
	Kosten für 1000 kg		6	5	6

[1]) Preis abzüglich des Werthes des Rückstandes.

[2]) Preis so angesetzt, daß Koks und Mischungskohle, welche theurer sind als Feuerungskohle, mit berücksichtigt sind, pro rata ihrer Quantität.

peratur, der Dauer der Auslaugung ꝛc. ist das Nöthige früher gesagt worden. Es erklärt sich daraus, daß die fertige Soda stets weit mehr Sulfat enthält, als man in der Rohsoda gefunden hatte. Im Mittel aus einer größeren Versuchsreihe giebt Mactear den betreffenden Verlust auf 2,68.

9. Einwirkung des Auslaugewassers. Diese Verlustquelle wird meist nicht besonders angeführt, ist aber sehr bedeutend, wenn das Wasser erdige oder metallische Carbonate und Sulfate in größerer Menge enthält, welche natürlich sämmtlich ihr Aequivalent an Natriumcarbonat zersetzen. Manche Fabriken dürfen ihr Brunnen- und Flußwasser deshalb gar nicht verwenden, sondern müssen es sich durch Leitungen verschaffen. Kaum nöthig ist es, zu bemerken, daß das Wasser keine Säuren oder sauren Salze (von der Salzsäurecondensation, Chlorbereitung ꝛc.) enthalten darf.

10. Der Verlust durch Lecken von Laugen aus Behältern, Röhren, Rinnen u. dgl. durch mechanisches Verstreuen und Verstäuben von festen Producten entzieht sich jeder allgemeinen Betrachtung und kann natürlich durch große Aufmerksamkeit und Reinlichkeit sehr vermindert werden.

Mactear fand folgende quantitative Einzelergebnisse über die verschiedenen Verluste:

1. Resultat des siebenjährigen Betriebes einer großen, gut geleiteten Fabrik am Tyne, welche jährlich 26 000 Tonnen Salz zersetzt, welche aber durch das unreine Tynewasser Verluste erleidet:

Erhalten als „nutzbare" Soda		84,54
Verlust als neutrale Salze	7 26	
Absolut verloren	8,20	15,46
		100,00

2. Experiment mit einem Ofen:

Nutzbare Soda		86,93
Verlust als neutrale Salze	5,30	
„ im Rückstande	6,96	
„ mechanisch ꝛc.	0,81	13,07
		100,00

3. Höchst sorgfältig und unter günstigen Umständen ausgeführtes Experiment:

Nutzbare Soda		89,87
Verlust als Schwefelnatrium	2,81	
„ „ andere neutrale Salze	1,65	
„ von Sodarückstand unlöslich	2,20	
„ „ „ löslich	2,20	
„ mechanischer Art	1,27	10,13
		100,00

4. Versuch ein ganzes Jahr lang dauernd (100 Salz gab 86,318 Soda von 48^0 Na_2O):

Nutzbare Soda		85,91
Verlust als Neutralsalze; Sulfat .	5,22	
" " " Chlornatrium	2,90	
" im Rückstand	5,97	14,09
		100,00

Bei diesen Versuchen ist übrigens auch der Verlust durch unzersetztes Chlornatrium etc. bei der Sulfatfabrikation eingeschlossen, welchen Mactear auf unter 2 Proc. anschlägt.

Naville (Lunge und Naville, Fabr. de la soude 3, 62) findet nach eigenen Versuchen in einer südfranzösischen Fabrik mit kaustischem Sodasalz folgende Verlustzahlen:

	Proc.
Natron verloren bei der Umwandlung von Kochsalz in Sulfat	3,50
" " " " " " Sulfat in Rohsoda	14,40
" " " " Auslaugung	4,44
" " " " Verdampfung und Calcinirung . .	1,01
	23,35

Er bemerkt (sehr richtig!), daß dies keineswegs mustergültige Arbeit sei; für gute Arbeit schätzt er den Verlust immer noch auf 20 Proc. bei Handöfen oder 16 Proc. bei Drehöfen, aber nicht aus eigener Erfahrung. Auffällig ist bei Naville's Zahlen, daß bei der Eindampfung und Calcinirung im Marseiller Ofen, wo man doch an erhebliche Verluste denken sollte, nur 1 Proc. verloren ging, dagegen fast 19 Proc. allein bei der Umwandlung von Sulfat in Sodalauge, was für sehr schlechte Materialien oder schlechte Arbeit spricht.

Gestehungskosten.

Gossage (A History of the Soda Manufacture, 1863, p. 21) giebt die Productionskosten einer Tonne calcinirter Soda für Rohmaterial an wie folgt:

	Pfd. Strl.	Sh.	P.		Mk.
$1^1/_4$ Tonne irischer Pyrit	1	15	—	=	35,00
1 Ctr. Chilisalpeter	—	12	—	=	12,00
$1^1/_4$ Tonne Salz	—	10	—	=	10,00
$1^1/_2$ Tonne Kalkstein	—	10	—	=	10,00
$3^1/_2$ Tonne Kohlen	1	1	—	=	21,00
	4	8	—	=	88,00

Dies bezieht sich auf damalige Preise in Lancashire und schließt Löhne, Reparaturen, Verpackung, Zinsen etc. nicht ein.

Stevenson und Williamson (die Besitzer der großen Jarrow Chemical Works zu South Shields) berechneten im Jahre 1860 die Productionskosten für eine Tonne (1016 kg) raffinirte Soda von 48^0 = 82 Proc. Na_2CO_3 wie folgt (Richardson und Watt's, Chemical Technology 3, 318):

				Pfd. Strl.	Sh.	P.		Pfd. Strl.	Sh.	P.
6 Ctr.	47 Pfd.	Schwefel (sicilian.)	à	7	17	9	=	2	10	$7^3/_4$
— „	64 „	Chilisalpeter	à	13	5	2	=	—	7	$7^1/_2$
23 „	57 „	Kochsalz	à	—	16	$3^3/_4$	=	—	19	$2^1/_4$
33 „	66 „	Kreide (mit 20 Proc. Wasser)	à	—	1	$5^1/_2$	=	—	2	$5^1/_4$
67 „	63 „	Kohlen	à	—	2	$11^1/_4$	=	—	9	11
Löhne								1	10	2
Reparaturen								—	17	$1^1/_2$
Capitalzinsen								—	6	$4^1/_2$
Generalkosten (incl. Geschäftsleitung, Steuern u. Versicherung)								—	5	$8^1/_4$
Kleinere Vorräthe (Oel ꝛc.)								—	2	—$^3/_4$
Fässer								—	10	—
								8	1	$2^3/_4$

oder etwa $164^1/_2$ Mk.

NB. Der Centner (à 112 Pfd.) ist = 50,7 kg, das Pfund = 0,453 kg. Das Pfd. Strl. hat 20 Sh. à 12 P.

Man bemerke, daß der Schwefel (sicilianischer) und der Chilisalpeter damals viel theurer als heute zu stehen kamen; Salz hat sich nicht sehr verändert; Kreide, Löhne ꝛc. sind heute bedeutend theurer. Bei dem Preise des Chilisalpeters war der Werth des rückständigen Bisulfats in Abzug gebracht.

Chandelon (Monit. Scient. 1864, p. 52) giebt folgende (etwas tendenziös nach beiden Seiten, oben und unten, übertriebene) Berechnung der Gestehungskosten von einer Tonne (1000 kg) Soda von 52 Proc. (= 89 Proc. Na_2CO_3) im Jahre 1863 für England und Belgien, mit Zugrundelegung der S. 196 ff. angeführten Gestehungskosten des Sulfats:

a) Kosten in England.

			Frcs.	Cent.		Frcs.	Cent.
1500 kg	Sulfat	à	62	97	=	94	51
1550 „	Kalkstein	à	7	75	=	10	97
2250 „	Steinkohlen	à	4	93	=	11	07
$37^1/_2$ „	Koks	à	13	53	=	—	42
Arbeitslohn						13	74
						130	71
Dazu	Reparaturen		4	93			
„	Verpackung		10	45			
„	Generalkosten		9	23		24	61
						155	32

(Die Vergleichung mit den Angaben von Gossage und Stevenson für dieselbe Periode beweist, daß Chandelon's Ansätze viel zu niedrig sind.)

	Pfd. Strl.	Sh.	P.
Schwefelkies	—	12	6
Chilisalpeter	—	3	—
Salz	1	—	—
Kohlensaurer Kalk	—	4	—
Kohlen	—	15	—
Lohn	1	12	6
Fässer und Böttcherlohn	—	11	6
Entfernung des Sodarückstandes	—	2	6
Reparaturen	—	10	—
Leitung und Generalkosten	—	7	6
	5	18	6

Naville (a. a. O. S. 65) giebt 1879 folgende Gestehungskosten einer guten französischen Fabrik:

Für 1000 kg gewöhnlicher calcinirter Soda 80 bis 85° Decr. = 86½ bis 92 Proc. Na_2CO_3 (wohl höchstens = 83° Decr. oder 90 Proc. Na_2CO_3 anzunehmen).

	pro 1000 kg	
1100 kg armer Schwefelkies	Frcs. 21,80 =	Frcs. 23,98
11,5 „ Chilisalpetrr	„ 420,00 =	„ 4,83
1300 „ Siedesalz	„ 28,90 =	„ 37,57
3100 „ Steinkohlen	„ 19,00 =	„ 58,90
Arbeitslohn		„ 24,50
Reparaturen		„ 10,10
Verschiedenes		„ 1,88
Generalkosten		„ 22,49
Entfernung der Rückstände		„ 4,17
Verpackung in Fässern		„ 15,00
		Frcs. 203,42

Folgende Zahlen beziehen sich auf die Fabrikation von kaustischem Sodasalz (vgl. S. 548 ff.) von 83° Decr. = 90 Proc. Na_2CO_3 aus Rohsoda zu Plan d'Aren, nach Ausweis der Bücher für drei Jahre:

1000 kg Sodasalz kosten:

	pro 1000 kg	
2470 kg Rohsoda	Frcs. 68,72 =	Frcs. 169,74
1370 „ Kohlen	„ 22,50 =	„ 30,14
Arbeitslohn		„ 0,95
Reparaturen und Verschiedenes		„ 3,05
Generalkosten		„ 6,92
Fastage		„ 15,00
		Frcs. 225,80

Folgende sehr genaue Aufstellung von Naville muß mit einigen Bemerkungen begleitet werden. Sie gilt für kaustisches Sodasalz von 83° Decr.

Der Salpeterverbrauch ist sehr groß, weil die Fabrik keinen Gay-Lussac- und Gloverthurm hatte. Der Kohlenverbrauch ist nach dem Fabrikbuche 8 bis 10 Proc. geringer als nach der Inventarisirung, was man den Diebstählen beim Wassertransport zuschreibt. Das Salz ist dort billiger als an den meisten anderen Orten in Frankreich. Für Salzsäure ist augenscheinlich gar kein Werth angenommen; vermuthlich ließ man sie damals theils als Gas in die Luft gehen, theils in das Meer laufen!

1000 kg Sodasalz 83° Decr. kosten:

	pro 1000 kg		
Rohmaterialien.			
1270 kg Schwefelkies	zu 27,50 Frcs.	= 34,92 Frcs.	
37,47 „ Chilisalpeter	„ 380,00 „	= 14,24 „	
1400 „ Salz	„ 12,00 „	= 16,80 „	
1760 „ Kreide	„ 3,25 „	= 5,72 „	71,68 Frcs.
Kohlen.			
161 kg für Schwefelsäure,			
728 „ „ Sulfat,			
677 „ „ Sodamischung,			
709 „ „ Sodabrennstoff,			
1370 „ „ Laugerei und Sodasalz.	pro 1000 kg		
3645 kg zu	Frcs. 22,00		80,19 Frcs.
Arbeitslohn für Schwefelsäure	„ 8,80		
„ „ Sulfat	„ 3,05		
„ „ Rohsoda	„ 7,48		
„ „ Sodasalz	„ 0,95		20,28 „
Reparaturen für Schwefelsäure	„ 2,80		
„ „ Sulfat	„ 2,15		
„ „ Rohsoda	„ 2,10		
„ „ Sodasalz	„ 3,05		10,10 „
Diverse für Sulfat	„ 0,66		
„ „ Soda	„ 0,97		1,63 „
Generalkosten für Schwefelsäure	„ 4,67		
„ „ Sulfat	„ 4,97		
„ „ Rohsoda	„ 5,93		
„ „ Sodasalz	„ 6,92		22,49 „
Entfernung der Rückstände von der Schwefelsäure	„ 0,84		
Entfernung der Rückstände von der Soda	„ 3,33		4,17 „
Entschädigung für Hüttenrauch			0,26 „
Fastage			15,00 „
			225,80 Frcs.

Zuverlässige Angaben über die Gestehungskosten der Soda aus neuester Zeit besitze ich leider nicht, und es ist kaum nöthig zu erwähnen, daß die jetzigen Preise

weitaus niedriger als damals sind. Doch wird man die früheren Gestehungskosten immer noch zu Vergleichungen verwenden können, wenn man erstens die heutigen (natürlich local sehr verschiedenen) Preise der Rohmaterialien einsetzt, zweitens in Betracht zieht, daß man heute die Schwefelsäure mit besserem Ausbringen und geringerem Salpeterverlust als damals fabricirt (bei der Soda arbeitet man auch weit besser, aber die vermehrte Ausbeute und bessere Qualität der Waare werden jedenfalls durch die vermehrten Aufsichtskosten und das Steigen des Arbeitslohnes nahezu ausgeglichen, wenn nicht übercompensirt); und drittens den heute ja maßgebenden Werth der Salzsäure in Rechnung bringt.

Fünfzehntes Capitel.

Die kaustische Soda.

Unter kaustischer Soda versteht man im Handel ein Product, welches ganz oder größtentheils aus Aetznatron besteht. Es kommt im Handel auch Natronlauge vor, welche in Ballons versendet wird, und deren Stärke ungemein variirt; aber aus leicht verständlichen Gründen konnte sich dieser Artikel nie sehr ausbreiten; die Verpackungskosten und die erhöhten Transportspesen erhöhen schon in geringen Entfernungen den Preis desselben so sehr, daß die Consumenten es fast immer vorzogen, sich die Natronlauge selbst aus calcinirter Soda durch Kausticiren mit Kalk zu bereiten. In dieser Weise verfahren die Seifensieder, Bleicher, Papierfabrikanten und andere Consumenten von Aetznatron noch an vielen Orten. Es braucht hier um so weniger auf die Darstellung der Natronlauge als besonderes Handelsproduct eingegangen zu werden, als diese ohnehin das erste Stadium der sofort zu beschreibenden Fabrikation der festen kaustischen Soda bildet, und ihre Herstellung dabei ausführlich behandelt werden wird.

Die Fabrikation der festen kaustischen Soda ist, obwohl ursprünglich von einem Deutschen, Weißenfeld, eingeführt, ganz und gar in England entwickelt worden. Es wird gewöhnlich (nach Hofmann's Report 1862, p. 27) angegeben, daß der Ursprung des jetzt üblichen Verfahrens in das Jahr 1851 falle; aber schon am 20. Februar 1845 nahm George Brown, einer der Theilhaber an der Tennant'schen Fabrik in Glasgow, ein Patent, in welchem angegeben wird, man solle die Lösung der Rohsoda concentriren, bis vier Fünftel des Salzes niedergeschlagen seien, und dann das Ganze einige Zeit stehen lassen, damit die rothe Lauge abtropfen kann, diese bis zur Theerconsistenz eindampfen, die gehörige Quantität Natronsalpeter zusetzen und erhitzen, bis das übrige Wasser ausgetrieben und die Masse in feurigen Fluß gekommen ist. Dies ist ja ganz das Princip des heutigen Verfahrens. Daß es aber gar nicht die Erfindung von Brown, sondern die eines Deutschen, Weißenfeld, war, welcher schon im Jahre 1844 in der Tennant'schen Fabrik rothe Laugen mit Salpeter schmolz

und daraus ganz weißes Aetznatron producirte, ist durch eine Notiz von Mactear, dem jetzigen Director der Tennant'schen Fabrik (in dem öfter citirten Report, p. 29), ans Licht gezogen worden. Die Fabrikation wurde damals nur darum aufgegeben, weil keine Nachfrage nach dem Artikel existirte, und scheint zunächst wieder völlig in Vergessenheit gerathen zu sein. Zwischen 1845 und 1851 findet sich kein einziges englisches Patent in dieser Sache. Um 1852 hat nach Hart (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 282) Thomas Young in kleinem Maßstabe (mit einem Kessel von 1,8 m Durchmesser) Aetznatron gemacht. Lennig in Philadelphia verkaufte ebenfalls schon 1852 festes Aetznatron an Seifenfabrikanten (Polyt. Journ. **262**, 482).

So viel ist sicher, daß eine neue Epoche, wenn nicht der wirkliche Beginn der fabrikmäßigen Erzeugung von fester kaustischer Soda, von dem vom 18. Mai 1853 datirten Patente von William Gossage datirt. Dieses Patent, welches auch von der Oxydation der Sodarohlauge durch Luft in einem Koksthurme, von der Entfernung des Ferrocyannatriums durch Krystallisation, und von der Verdampfung der Laugen durch Herunterfließen in einem mit horizontalen Scheidewänden (shelves) versehenen Thurme handelt, spricht ferner von der „Gewinnung von kaustischer Soda aus Sodarohlaugen durch Concentration und ohne die Anwendung von Kalk.“ Die durch Luft, wie oben, oxydirte und von Schwefeleisen befreite Lauge wird allmälig mit einer Lösung von Chlorkalk behandelt, um das Thiosulfat in Sulfit oder Sulfat zu verwandeln, und concentrirt, bis fast alles oder alles Natriumcarbonat und Natriumferrocyanür als Salze ausgeschieden sind. Die übrig bleibende Lösung wird weiter concentrirt, um feste kaustische Soda zu erhalten.

Von jetzt an lenkte sich die allgemeine Aufmerksamkeit der Nachbarfabrikanten von Gossage in Süd-Lancashire (wo bis auf den heutigen Tag der Hauptsitz dieser Fabrikation geblieben ist) auf diesen Artikel, der namentlich den Seifen- und Papierfabrikanten höchst willkommen war, und bald kam kaustische Soda im Handel vor, jedoch stets im gefärbten Zustande: blau, grün, gelb, roth u. s. w. Nach Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 351) hätte Gamble zuerst das Verfahren von Gossage im Großen ausgeführt. 1855 (27. Nov.) erhielt Stott ein Patent, um die Flüssigkeiten durch Eisen-, Mangan- oder Zinkoxyd von Sulfiden zu befreien, 1857 (21. Februar) kommt ein anderes Patent von Gossage, und viele andere bald darauf. Ein sehr wichtiger Schritt geschah 1857 (23. September) durch das Patent von Thompson (im Namen von Bakewell), das die jetzt allgemein übliche Verpackung der kaustischen Soda in eisenblechenen Cylindern oder Trommeln einführte; vorher hatte man sie auf eiserne Platten ausgegossen, nach dem Erstarren in Stücke zerschlagen und in Fässer verpackt (was von Ralston am 22. Novbr. 1860 noch einmal patentirt wurde) — eine sehr unangenehme Arbeit, bei der die Waare doch wieder nachher viel Kohlensäure und Wasser anziehen kann, weshalb manche Fabrikanten die mit Stücken gefüllten Fässer noch mit geschmolzener kaustischer Soda vollgossen.

Da um diese Zeit die Nachfrage nach kaustischer Soda das Angebot schon überstieg, so fing man auch schon an, die Rohlaugen selbst (nicht nur, wie bis dahin ausschließlich geschehen war, die rothen Mutterlaugen) auf kaustische Soda

zu verarbeiten, indem man sie mit Kalk kaustisch machte; doch erhielt man damals auch aus diesen nur gelbes (cream) Aetznatron. 1858 (13. November) erhielten die Gebrüder Thomas ein Patent, um in einer Operation mit Kalk zu kausticiren und mit Luft zu oxydiren, was ein noch jetzt sehr gebräuchliches Verfahren ist. 1859 patentirte Dale die Concentration der verdünnten, aus Rohlauge durch Kalk erhaltenen Natronlaugen in Dampfkesseln, mit nützlicher Verwendung des entstehenden Dampfes. Eines der wichtigsten Patente war das von Ralston (22. November 1860), wodurch die Erzeugung von weißer kaustischer Soda ausgeführt wurde; man sollte nämlich das Aetznatron nicht nur auf die bis dahin gewöhnliche Temperatur, sondern höher erhitzen, bis das Eisen sich als Oxyd am Boden des Gefäßes ausscheidet und die klare Aetznatronschmelze darüber steht. Vorher wurde wohl nur in wenigen Fällen weißes oder über 60° (Na_2O) starkes Aetznatron gemacht, weil die damals angewendeten Schmelzkessel noch zu dünn im Gusse und von nicht genügend zureichender Qualität des Metalles waren, um die feurige Schmelzung von starkem Aetznatron so lange aushalten zu können, bis das Eisenoxyd (und, nach Pauli, krystallinisches Aluminiumsilicat) sich absetzen konnte. Doch erwähnt Deacon (Chem. News **33**, 160), daß er am 7. August 1857 angefangen habe, Aetznatron nach dem Patent von Gossage zu machen und schon am 17. September eine Post von weißem Aetznatron ganz nach dem später von Ralston patentirten Verfahren gemacht habe; Gamble habe dies vielleicht schon vor ihm gethan. Jedenfalls hatte auch 1859, also ebenfalls vor Ralston's Patent, Mc. Bryde in derselben Weise weiße kaustische Soda gemacht. Immerhin dauerte es einige Zeit, ehe dieses Product in den Handel kam; 1862 wurde es zwar von Deacon in London und von Pauli (der nach Davis a. a. O. überhaupt der Erste ist, der weiße kaustische Soda gemacht hat) in Manchester ausgestellt, war aber damals noch eine große Seltenheit, bis durch eine Veröffentlichung von Pauli (Chem. News **5**, 351; 28. Juni 1862) das jetzt übliche Verfahren bekannt wurde. Genauere Beschreibungen hat dieses durch Norman Tate im 5., Morrison im 31. und Davis im 32. Bande der Chemical News erfahren. (Ich werde in diesem Capitel auf die Aufsätze von Morrison und Davis vielfach Bezug nehmen.)

Eine ebenfalls um diese Zeit (10. April 1862) eingeführte Erfindung von Gaskell, Deacon u. Comp., die krystallisirte kaustische Soda, hat wieder aufgegeben werden müssen. Der letzte wichtigste Schritt, der gänzliche oder fast völlige Ersatz des Natronsalpeters dadurch, daß Luft in die feurig-flüssige Masse (nicht nur, wie bei Gossage, Hargreaves 2c. nur in dem früheren Stadium der verdünnten Lösung) eingeblasen wird, wird in deutschen Werken gewöhnlich Helbig zugeschrieben, dessen englisches Patent vom 5. Juli 1870 datirt (vergl. Polyt. Journ. **206**, 375); aber P. Hart hat darauf hingewiesen (Chem. News vom 25. Septbr. 1873, **27**, 207), daß er schon seit 1865 ganz dieselbe Methode, selbst bis auf das Kautschukrohr zur Verbindung, in der von ihm geleiteten Fabrik constant ausgeführt habe, und an ihrer Patentirung wesentlich dadurch verhindert worden sei, daß er entdeckte, sie sei schon in Ralston's Patent vom 22. Novbr. 1860 enthalten. Es ist übrigens nicht daran zu zweifeln, daß Helbig seine Erfindung unabhängig davon, wenn auch viel später, machte.

Außerhalb Lancashires konnte diese Fabrikation lange Zeit keine festen Wurzeln fassen. Am Tyne fabricirte man etwa seit 1864 allerdings kaustische Soda, aber (mit Ausnahme einer einzigen, seither eingegangenen Fabrik) durch Auflösung und Kausticirung schon vorher calcinirter Soda, und konnte natürlich mit diesem kostspieligen Verfahren nicht gegen die west-englischen Fabriken aufkommen; erst seit den siebziger Jahren macht man auch am Tyne und in Glasgow kaustische Soda, und zwar sehr schöne, aus Rohlaugen, und diese Industrie ist dort zu einer sehr großen Ausdehnung gelangt. (Die Newcastle Chemical Company macht 100 Tonnen täglich.) Die weiße kaustische Soda wird in England meist durch Kausticiren von Rohlauge mit Kalk gewonnen; die gelbliche (cream) meist aus rothen Mutterlaugen ohne Kalk; aus letzteren kann man aber auch durch besondere Sorgfalt weiße kaustische Soda von 70° machen, und verschiedene große Fabriken thun dies ganz regelmäßig.

Auch in Deutschland ist schon mindestens seit 1859 kaustische Soda gemacht worden, aber mehrere Jahre lang von sehr untergeordneter Qualität, bis deutsche, in England praktisch ausgebildete, Chemiker die Fabrikation der weißen kaustischen Soda auch nach Deutschland verpflanzt haben, wo sie namentlich dadurch einen gewaltigen Aufschwung genommen hat, daß für die Alizarinfabrikation, die Holz-Cellulose &c. enorme Quantitäten davon gebraucht werden. Es wird jetzt in Deutschland und Oesterreich eine ganz beträchtliche Menge von kaustischer Soda von ausgezeichneter Qualität gemacht, und zwar in steigender Menge im Verhältniß zur calcinirten Soda, und ist jetzt Deutschland sogar ein Ausfuhrland für diesen Artikel geworden. In Frankreich wird noch immer eine im Verhältniß zu der dortigen Sodafabrikation kleine Menge Aetznatron producirt.

Schmelzen der Rohsoda für Aetznatron.

Schon bei der Mischung für die Rohsoda muß man auf das daraus zu fabricirende Aetznatron Rücksicht nehmen. Davis (Chem. News **32**, 165) giebt dafür folgende Mischungen als von verschiedenen Fabriken factisch gebraucht an (in kg):

	I.	II.	III.	IV.	V.
Sulfat	127	152	127	127	—
Kalkstein	139	152	76	—	152
Kalkschlamm vom Kausticiren	—	—	127	254	—
Kleinkohle	76	82 bis 87	76	76	76
Ausgefischte Salze (s. u.) . .	—	—	6	—	101

Die Mischungen IV. und V. sollten nur ganz ausnahmsweise gemacht werden, und geben gewiß keine gute Schmelze; die 101 kg ausgefischten Salze enthalten nur 35 kg wirkliches Sulfat. Von den kleineren Broden werden alle 24 Stunden 25 bis 33 gemacht, von den größeren gewöhnlich 25 (mit zwei Schichten von Arbeitern).

Gossage schlug z. B. eine Mischung von 3 Ctr. Sulfat, 3 Ctr. Kreide und 3 Ctr. Kohle vor; diese hat sich jedoch nicht bewährt.

In einer der größten englischen Fabriken fand ich 1889 folgende Mischung, natürlich für Drehöfen: 55 Ctr. Sulfat, 55 Ctr. Kalkstein, wovon jedoch ein gewisser (variirender) Theil durch Kalkschlamm vom Kausticiren im Verhältniß von 20 Ctr. Schlamm für 12 Ctr. Kalkstein ersetzt ist; also z. B. 22 Ctr. frischer Kalkstein und 55 Ctr. Kalkschlamm; ferner $23^1/_2$ Ctr. Kohle. Es wird alles zusammen eingetragen und keinerlei Nachsatz gemacht. Eine andere Mischung s. S. 463 bei Beschreibung der großen Drehöfen der Widnes Alkali Comp.

Das Kausticiren.

Wie schon oben bemerkt, wurde dazu früher an manchen Orten calcinirte Soda aufgelöst, und zwar in Apparaten ganz ähnlicher Art, wie sie bei der Fabrikation von Sodakrystallen benutzt werden (S. 596 ff.). Wo man Aetznatron als Handelswaare macht, wird wohl diese Methode kaum mehr angewendet, weil sie viel zu theuer ist. Man behandelt vielmehr schon die beim Auslaugen der Rohsoda gewonnene Rohlauge mit Kalk.

Dazu dienen in Lancashire oft liegende, halbcylindrische Gefäße, z. B. halb durchgeschnittene alte Dampfkessel, 6 bis 9 m lang, 1,8 bis 2 m breit und ebenso tief. Sie sind natürlich stets mit einer Speiseröhre für Rohlauge, einer Wasserleitung, einer Dampfleitung und einem Ablaßhahn versehen, aber sie unterscheiden sich bedeutend nach der Art und Weise, wie das nöthige Umrühren der Masse hervorgebracht wird.

In manchen Fällen findet man gar keine mechanische Vorrichtung für diesen Zweck; der Kalk wird ungelöscht in einen an einer Längsseite des Gefäßes angebrachten, aus Eisenstäben bestehenden Käfig gebracht, in welchem er sich in der Flüssigkeit löscht, wobei die gröberen Theile, Steine &c., in dem Käfig zurückgehalten werden, während die feinere Milch durchgeht. Die Dampfröhren münden in verschiedenen Stellen des Gefäßes vertical dicht über dem Boden aus, und der Dampfstrom bewirkt schon von selbst eine gute Bewegung der Flüssigkeit. Solche Apparate eignen sich jedoch nur für kleineren Betrieb und nutzen den Kalk nicht so gut aus, als es sein könnte. Man findet daher meist entweder mechanische Rührwerke, gewöhnlich getrieben durch eine kleine an das Gefäße selbst angebolzte Maschine, oder Luftinjectoren, von denen die Körting'sche Form die beste ist. Der eingeblasene und durch Zweigröhren oder einen falschen Siebboden fein vertheilte Luftstrom bewirkt nicht nur ein ausgezeichnetes Umrühren des Kalkschlammes mit der Flüssigkeit, sondern wirkt zugleich oxydirend auf das Schwefelnatrium resp. das Schwefeleisennatrium, und erspart dadurch die vorgängige Behandlung in Gossage's oder Hargreaves' Apparat (S. 529), der übrigens gerade für die Fabrikation von kaustischer Soda viel (früher häufiger als jetzt) angewendet wird.

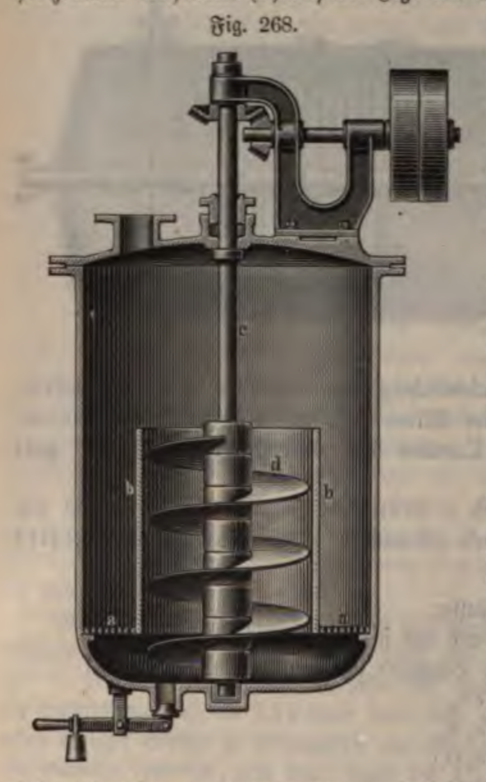
Eine sehr gute Art von Rührwerk zeigt Fig. 268.

In der Mitte des cylinderförmigen Gefäßes, das mit einem gelochten falschen Boden *a*, etwas über dem echten Boden, versehen ist, befindet sich ein beiderseits offenes senkrechtes Rohr *b*, welches unten bis unter den falschen Boden und oben bis etwas über die halbe Höhe des Gefäßes reicht. In diesem Rohre befindet sich

eine von oben her betriebene Welle *c* mit schneckenförmigen Flügeln *d*, eine Art umgekehrte Turbine; durch diese wird fortwährend Flüssigkeit von dem Raume unterhalb des Siebbodens gehoben, über den Rand des mittleren Rohres wieder ausgegossen, filtrirt durch den Kalk wieder nach unten und so fort. Diese Einrichtung bewährt sich namentlich beim Auswaschen des Kalkschlammes sehr gut; ein Festhalten der Rührarme, wie es sonst bei zähem Kalkschlamm leicht vorkommt, kann eben hier unmöglich eintreten.

Im Allgemeinen zieht man sonst liegende, fast ganz geschlossene Kessel mit horizontaler Rührwelle (ähnlich wie Fig. 269 a. f. S.) vor, bei denen der Kalk und die Lauge sehr gut durcheinander gearbeitet werden. Zuweilen ist dies noch mit Einblasen von Luft verbunden. Der Kalkkäfig *a* ist in einer seitlichen Ausbuchtung angebracht, oder aber die Rührarme sind an dieser Stelle verkürzt.

Fig. 268.



Anderwärts hat man stehende Rührwellen mit Horizontalarmen, von deren unterstem mehrere Ketten herabhängen, welche Kugeln am Boden des Gefäßes nachschleppen und denselben somit stets rein von Ansatz halten.

Was vorzuziehen sei, Kausticiren mit mechanischen Rührern oder durch Injection von Luft, darüber sind die Meinungen der Praktiker getheilt. So viel ist sicher, daß man für den Injector mehr Dampf braucht, als für den mechanischen Rührer, aber für den ersteren spricht nicht nur die Einfachheit des Apparates, sondern auch dies, daß dabei das Schwefelnatrium wenigstens bis zu Thiosulfat oxydirt und dabei das Eisen größtentheils ausgeschieden wird. In England wurde früher fast ausschließlich so gearbeitet, doch ist man später wieder vielfach zu mechanischen Rührwerken übergegangen, die für höchstgrädiges Aetznatron kaum zu entbehren sind.

Zum Kausticiren im relativ kleinen Maßstabe, für den eigenen Verbrauch der Consumenten, empfehlen Solvay u. Comp. (Chem. Ind. 1888, p. 353) ein Gefäß von 2,5 m Länge, 1,5 m Breite und 1,8 m Höhe, mit Rührwerk auf horizontaler Achse, das 20 bis 25 Umdrehungen pro Minute macht. Ein solches Gefäß faßt 500 bis 600 kg Soda. Man erwärmt auf 80° und fügt den Kalk, im Ganzen 50 Proc. vom Gewicht der Soda, in kleinen Stücken

zu, worauf rasches Sieden erfolgt. Man erhitzt eine Stunde lang und rührt noch 1/2 Stunde länger. Längeres Kochen ist unnöthig. In 24 Stunden kann man drei bis vier Operationen machen. Ueber das dafür vorgeschlagene Filter s. u.

Die zu kausticirende Rohlauge sollte ganz ebenso gut geklärt sein, als für die Fabrikation von Sodasalz; es scheint zwar auf den ersten Blick, als ob dies

Fig. 269.



nicht nöthig wäre, da ja der Kalkniederschlag beim Kausticiren alles klären würde; dem ist aber nicht so, und schlechtes Klären rächt sich durch schlechtes Aetznatron. Der Kalk sollte von sehr guter Qualität sein; unreiner (thoniger) Kalk giebt schlecht klärende Laugen.

Jurisch (Chem. Ind. 1880, p. 378) giebt folgende Analyse des in den englischen Sodafabriken fast allgemein gebrauchten, in Ringöfen gebrannten Kalks von Buxton[1]).

2,87	Proc.	Wasser,
0,38	„	Sand und in HCl unlösliche Silicate,
1,55	„	in Salzsäure lösliche Silicate,
0,01	„	FeS,
0,09	„	Fe_2S_3,
0,15	„	Fe_2O_3,
0,10	„	Al_2O_3,
0,25	„	Mn_2O_3,
0,22	„	$CaSO_4$,
91,86	„	CaO,
1,71	„	$CaCO_3$,
0,08	„	MgO,
99,27.		

[1]) Ich kürze bei den Analysen von Jurisch auch hier (vergl. S. 487) die viel zu weit gehenden Decimalstellen ab.

Oft muß man aber schlechteren Kalk, bis zu 86 Proc. CaO herab, benutzen.

Zur Untersuchung des Aetzkalks für die Praxis genügen folgende Bestimmungen:

1. Bestimmung des freien CaO. Man wägt 100 g eines möglichst gut gezogenen Durchschnittsmusters des Aetzkalks ab, löscht sorgfältig, bringt den Brei in einen Halbliterkolben, füllt zur Marke auf, pipettirt unter Umschütteln 100 ccm heraus, läßt dies in einen Halbliterkolben fließen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalte 25 ccm (= 1 g Aetzkalk) zur Untersuchung. Man setzt hierzu ein wenig einer alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn und titrirt mit Normaloxalsäure (in diesem Falle ist nicht Salzsäure zu verwenden!), bis die Rosafarbe verschwunden ist, was eintritt, wenn aller freier Kalk gesättigt, aber $CaCO_3$ noch nicht angegriffen ist. Jedes Cubikcentimeter der Normaloxalsäure = 0,028 g CaO.

2. Bestimmung der Kohlensäure. Man titrirt CaO und $CaCO_3$ zusammen durch Auflösen in Normalsalzsäure und Zurücktitriren mit Normalnatron; durch Abziehen der nach Nr. 1 bestimmten Menge von CaO erhält man die Menge des $CaCO_3$. Für ganz genaue Bestimmungen treibt man die CO_2 durch Salzsäure aus, absorbirt sie durch Natronkalk und bestimmt ihr Gewicht oder auch ihr Volum nach S. 97.

Jurisch (a. a. O.) berechnet die anzuwendende Menge Kalk wie folgt. Nach den unten gegebenen Analysen würde man für 1 Tonne 70 proc. kaustische Soda 678,8 kg CaO verbrauchen, d. h. bei Annahme eines Gehaltes von 92 Proc., wie es bei gutem Aetzkalk zutrifft, 738 kg käuflichen Aetzkalk. Nun enthalten aber alle zur Anwendung kommenden Sodalaugen schon kaustisches Natron, und zwar durchschnittlich 1. die Revolver-Rohlauge 20, 2. die Hand-Rohlauge 30, 3. die rothe Lauge 40 Proc. des gesammten Na_2O als NaOH. Man sollte demnach für 1. nur 590 kg, für 2. nur 517 kg, für 3. nur 443 kg Kalk brauchen. In Wirklichkeit braucht man stets mehr, und muß auf 1 Tonne 70 proc. Aetznatron bei guter Arbeit 600 kg rechnen.

Man verdünnt die Rohlauge stets mit Wasser oder Waschwässern vom Kalkschlamm früherer Operationen, und zwar auf 1,080 bis 1,100 Volumgewicht (= 11 bis 13° B.). Bekanntlich lassen sich concentrirte Lösungen nicht vollständig kaustisch machen; bis 1,10 kann man aber ohne alle Gefahr gehen, und hat dann weniger Wasser zu verdampfen, als wenn man die geringere Stärke wählt. In manchen Fabriken geht man sogar bis 1,115 specif. Gew., wobei freilich weniger Soda kausticirt wird als sonst, aber an Kohlen zum Eindampfen gespart wird. Man bringt die Mischung zum Kochen und setzt unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit, auf welche Weise dies auch geschehen mag, den Kalk zu, und zwar stets im ungelöschten Zustande, da er sich doch sofort löscht und die dabei entwickelte Wärme an Dampf spart. Dazu ist eben der eiserne Käfig vorhanden, in welchen die Stücke des gebrannten Kalks geworfen werden, und welcher die Steine darin zurückhält. Ein geübter Arbeiter vermag schon nach der Art des Kochens, der Farbe der Flüssigkeit und anderen Anzeichen mit ziemlicher Sicherheit zu beurtheilen, wenn hinreichend Kalk zugesetzt worden und die Lauge völlig kaustisch geworden ist; man probirt aber auch außerdem stets durch Filtriren einer

Probe und Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, welche kein Aufbrausen hervorrufen darf. Die Operation dauert meist 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Man kann nun entweder die ganze Beschickung in ein besonderes Klärgefäß ablassen, oder man läßt sie in der Operationspfanne (wie sie in Lancashire genannt wird) selbst klären, wozu nur eine halbe Stunde erforderlich ist; man zieht dann die klare Lauge allmälig vermittelst einer drehbaren Röhre im Innern (wie in Fig. 254 und 255 auf S. 597) ab, und pumpt sie (wenn nicht Fall dafür vorhanden ist) mit einer Centrifugalpumpe oder dergleichen in die Laugenklärgefäße, wo sie völlig abruhen muß. Gewöhnlich nimmt man in der Pfanne gleich noch eine zweite Operation vor, ohne den Kalkschlamm zu entfernen; man läßt wieder Rohlauge und Wasser einlaufen, bringt zum Kochen, macht kaustisch (wobei man nicht ganz so viel Kalk als das erstemal braucht, weil in dem übrigen Schlamme noch immer etwas Aetzkalk geblieben war) und läßt wiederum die klare Lauge ablaufen. Seltener läßt man den ganzen Inhalt der Operationspfanne auf einmal auf die Filter laufen, wo der Kalk zurückbleibt.

Der Kalkschlamm wird nun mit etwas frischem Wasser versetzt, damit durch das Rührwerk zu einem dünnen Brei verrührt und entweder noch einmal klären gelassen, mit Abziehen der klaren verdünnten Lauge, oder sofort auf das Filter laufen gelassen.

Als besonderer Vortheil gilt es in der Praxis, daß man die Lauge erst mittelst Dampf so heiß wie möglich machen und dann erst den Kalk eintragen soll, wo dann die Vereinigung der vorhandenen mit der durch die Hydratisirung des Kalks frei werdenden Hitze den Vorgang außerordentlich beschleunigt.

In den Ammoniaksodafabriken wird da, wo man nicht nach Löwig's Verfahren (s. u.) mit fester Soda arbeitet, das rohe Bicarbonat ohne Trocknen u. s. w. aufgelöst und mit Rührwerk gekocht, wobei etwa 75 Proc. der Bicarbonat-Kohlensäure, mit dem noch vorhandenen Ammoniak, entweichen und in der Fabrikation wieder gebraucht werden. Die rückständige Lösung, die allerdings noch 20 Proc. der Soda als Bicarbonat enthält, wird in den sonst gebräuchlichen Apparaten (S. 639 ff.) mit Kalk kaustisch gemacht. Wegen des Bicarbonatgehaltes kann man ihr specif. Gew. etwas höher als sonst, etwa 1,14, nehmen.

Es wäre sehr erwünscht, wenn man bei größerer Concentration, als dies bei dem Kalkverfahren möglich ist, kausticiren könnte, denn bei dem gewöhnlichen Verfahren, wo man höchstens Laugen von 1,10 specif. Gew. in Behandlung nehmen kann, kommen diese durch den Dampf auf 1,08 bis 1,06 herunter, mit einem Gesammtgehalt von 55 g Total-Na_2O im Liter, wovon jedoch nur $^3/_4 = 41$ g im fertigen Aetznatron erscheinen, während 14 g als Salze abgeschieden werden. Für 1000 kg 70proc. Aetznatrons muß man also 17 073 Liter behandeln, und aus diesen 15 700 kg Wasser verdampfen, was 3000 bis 4000 kg Kohlen beansprucht. (Jurisch).

Die Verdünnung, der man die Laugen aussetzen muß, wenn nicht der Kausticirungsproceß gar zu unvollständig verlaufen soll (s. u.), ist natürlich ein großer Uebelstand, da das zugesetzte Wasser wieder verdampft werden muß. Die Sache stellt sich nicht ganz so schlimm, wie sie aussieht, da man in der Fabrikation viel Waschwasser vom Kalkschlamm u. s. w. bekommt, das man doch gar nicht

anders als zum Verdünnen der Rohlauge verwerthen kann. Immerhin muß man außerdem noch Wasser zusetzen. Es war mithin stets ein lebhafter Wunsch der Fabrikanten, die Verdampfungskosten dadurch zu verringern, daß man gleich mit concentrirteren Laugen anfangen könnte, und dieser Wunsch schien durch Parnell's Verfahren der Kausticirung unter Hochdruck (Engl. Pat. Nr. 4144, 1877 und Nr. 2203, 1878; Deutsch. Pat. Nr. 3580) erfüllt zu werden. Auch Wells (Engl. Pat. Nr. 3803, 1879) und Menzies (Engl. Pat. Nr. 3804, 1879) haben Druckverfahren beschrieben, die aber hier ganz übergangen werden können.

Parnell schreibt vor, Sodalaugen, und zwar bis zum specifischen Gewichte von 1,2, in geschlossenen Apparaten mittelst eines Rührwerkes und Dampf bei einem Drucke von drei Atmosphären zu kausticiren, wobei man aber die höhere Temperatur und den Druck bis zur Filtration des Kalks von der Aetzlauge innehalten muß, um eine Umkehr der Reaction zu hindern. Für dieses Verfahren sind in den Patenten eine größere Anzahl von Einzelheiten angegeben, auf die wir nicht eingehen, da das ganze Verfahren sich trotz längerer Erprobung im Großen in verschiedenen Fabriken nicht besonders bewährt hat.

Jurisch (a. a. O.) beschreibt das Parnell'sche Verfahren wie folgt. Man benutzt einen horizontalen Kessel von 9,9 m Länge und 2,13 m Durchmesser, mit einem cylindrischen Mitteltheile von 7,77 m Länge und halbkugeligen Enden. Er besitzt ein von außen betriebenes Rührwerk, dessen horizontale Achse auf zwei Zapfenlagern und an zwei Stellen auf Frictionsrollen ruht. Oben hat der Kessel zwei Beschickungsöffnungen für Kalk, mit darunter angebrachten großen Käfigen, verschlossen durch von innen angedrückte Deckel; ferner Dampf-Einfluß- und Ablaßrohr, und am Boden eine Entleerungsröhre. Der Kessel arbeitet für gewöhnlich unter einem Drucke von 50 Pfd. auf den Quadratzoll (= 3,5 kg pro Quadratcentimeter). Man beschickt ihn, unter Ansetzung des Rührwerkes, durch einen der Kalktrichter mit Lauge, die man mit Wasser oder schwacher Waschlauge auf 1,185 oder 1,15 specif. Gew. verdünnt; in der Praxis kommen Schwankungen bis 1,15 und 1,20 vor. Die Füllung beträgt etwa 20 cbm und nimmt $^2/_3$ des Kessels ein. Man erhitzt bis nahezu zum Kochen und setzt während dessen den Kalk zu; dann läßt man mehr Dampf ein, schließt den Deckel und läßt nun den Druck in 2 bis $2^1/_2$ Stunden bis auf $3^1/_2$ Atmosphären steigen, so daß man im Ganzen vier Stunden braucht. Bei schwächerem Druck, etwa $2^1/_2$ bis 3 Atmosphären, braucht man sechs Stunden. Zuletzt läßt man den Dampf durch das Auslaßventil in einen Wasserbehälter treten, der dadurch vorgewärmt wird, und läßt nun den ganzen Kesselinhalt auf eines der Filter ab[1]). Nach dem Klären und Abkühlen hat man dann eine kaustische Lauge von 1,16 bis 1,15 specif. Gew. und mit 115 bis 110 g Na_2O pro Liter, wovon 90 bis 92 Proc. (manchmal jedoch viel weniger) als $NaOH$ vorhanden sind. Wenn man den Kalkbrei noch im Kessel selbst unter Druck absitzen lassen kann, so soll man nach Parnell auf 95 bis 96 Proc. $NaOH$ vom Gesammt-Na_2O kommen, hat aber dann die Unannehmlichkeit, den sich am Rührwerke festsetzenden Kalk fortschaffen zu müssen

1) In dem Ausströmungsdampfe hat Parnell Ammoniak gefunden, vermuthlich entstanden durch Zersetzung von Cyanverbindungen.

(welche jedenfalls diese Modification, die auch im Patente als wesentlich vorgesehen ist, für die Praxis ganz ausschließt!).

Der obige Kessel liefert in sechs Tagen 35 Operationen zu je zwei Tonnen, also im Ganzen 70 Tonnen 70proc. Aetznatron.

Nimmt man den Durchschnittsgehalt der Aetzlauge = 110 g Total-Na_2O pro Liter, wovon $^3/_4$ in Aetznatron übergeht, und das Liter zu 870 g Wasser, so hat man pro Tonne 70proc. Aetznatron weniger als halb so viel Wasser als früher zu verdampfen, und soll dafür mit $1^1/_2$ bis 2 Tonnen Kohlen auskommen. Im Ganzen verbraucht Parnell pro Tonne 70proc. Aetznatrons $4^3/_4$ Tonnen Kohle, nämlich 2,3 als Reductionskohle, 0,7 zur Feuerung des Revolvers, 1,75 zum Eindampfen der Lauge und Schmelzen des Aetznatrons.

Man läßt den Kalkbrei von zwei bis drei Operationen auf dem Filter ansammeln, ehe man auswäscht. In dem Zustande, wie er heraus und zum Rohsodaschmelzen kommt, enthält er etwa 50 Proc. Wasser und bei guter Arbeit 2 bis 3 Proc. CaO und höchstens 2 Proc. Na_2O (häufig aber viel mehr), dessen Wiedergewinnung bei der Sodaschmelze ziemlich problematisch ist. Man verbraucht etwas mehr Kalk als bei dem alten Verfahren, wo der Kalkschlamm in der Operationspfanne noch einmal gebraucht und dadurch besser ausgenutzt wird (S. 641). Parnell giebt pro Tonne 70proc. Aetznatron 712 kg Kalk an; bei Muspratt braucht man 75 bis 100 kg mehr.

Die Lauge kommt nun sofort in die Schmelzkessel, wird hier bis zu 120° Siedepunkt eingedampft (wobei weniger Schaum und Ammoniak als sonst entstehen, weil das Cyan theilweise schon beim Kausticiren zerstört worden ist), setzt so viel Salpeter zu, daß nur eine Spur Na_2S übrig bleibt, dampft weiter bis 149° Siedepunkt ein, läßt abkühlen und absetzen, wobei die Salze in ein am Boden des Kessels anliegendes Sieb fallen, schöpft die klare Lauge in einen anderen Schmelzkessel über und macht dort fertig. Das Sieb mit den Salzen wird mit einem Krahn herausgehoben, die Salze etwas gewaschen und auf Soda calcinirt. Folgendes sind Analysen solcher Salze:

	Aus Mutterlauge von 1,42 specif. Gew. gesoggt	Aus Mutterlauge von 1,47 specif. Gew. gesoggt	
Unlösliches (Sand und Eisen)	0,10	0,21	
Na_2CO_3	31,38	49,39	= 47,12 Na_2O
$NaOH$	17,60	23,60	
Na_2S	—	0,10	
Na_2SO_4	17,28	10,10	
Na_2SO_3	5,63	9,57	
$NaCl$	1,92	4,73	
$Na_2S_2O_3$	—	Null	
$Na_4Fe(NC)_6$	—	Null	
Wasser (durch Differenz)	26,09	2,30	
	100,00	100,00	

Ein Nachtheil von Parnell's Verfahren ist es, daß man sehr viel Salze als Nebenproduct erhält, nämlich so viel, daß man manchmal 600 kg schwache

calcinirte Soda auf 1000 kg 70proc. Aetznatron machen muß. Man kann durch theilweises Auflösen der „Salze“ noch 200 kg Aetznatron erhalten, was Parnell durch Behandlung mit Wasserdampf bewirkt (Engl. Pat. Nr. 4714, 1882), wobei die rückständige Soda auch reiner wird.

Die verschiedenen Nachtheile und Unbequemlichkeiten des Parnell'schen Verfahrens haben, weit mehr als die Licenzgebühr ($1^3/_4$ Mk. pro Tonne Aetznatron), dessen weitere Verbreitung gehindert. Man fand, daß man durch langes Kochen auch ohne Druck Laugen von 1,135 bis 1,16 kausticiren konnte.

Ein Kausticirungsverfahren unter Druck wurde nochmals für Herberts patentirt (Engl. Pat. Nr. 3577, 1882), wobei das aus Stahldrahtnetz und Kalksteinbrocken bestehende Filter das Bemerkenswertheste ist. Später (Deutsch. Pat. Nr. 43492) findet Herberts gerade umgekehrt, daß man Laugen von 1,14 bis 1,16 specif. Gew. (18 bis 20° B.) völlig ätzend machen könne, wenn man mit Druckverminderung, also in einem Vacuumapparate, arbeite, die Laugen noch unter Luftleere filtrire und den Schlamm mit hochgespanntem Wasserdampf auslauge.

Nach einer Beschreibung in der „Papierzeitung“ 1894, S. 1414, verwendet man in der großen Papierfabrik von De Naeyer u. Comp. zu Willebroeck in Belgien wagrecht gelagerte cylindrische Drehkessel von etwa 1 m Durchmesser und 2 bis 3 m Länge. Die Soda und der gebrannte Kalk werden durch zwei Mannlöcher eingegeben, Wasser zugelassen und der Kessel in Bewegung gesetzt. Dampf strömt durch einen hohlen Zapfen ein und ein Mitnehmerblech, parallel der Achse, sorgt für gute Mischung. Nach $1^1/_2$ Stunden wird der Dampf abgestellt, aber die Umdrehung fortgesetzt, bis eine Probe ergiebt, daß die Kausticirung vollständig ist, was nochmals $1^1/_2$ Stunden dauert. Dann wird der Inhalt durch einen eisernen Korb, der etwaige Steine zurückhält, in einen Absatzkasten abgelassen. Man wendet hier natürlich etwas Ueberdruck an, aber es ist darüber nichts Näheres angegeben, und ist mithin nicht zu sagen, ob dieses Verfahren mit dem von Parnell auf eine Linie zu stellen ist oder nicht.

Die Umwandlung von Natriumcarbonat durch Kalk in Natriumhydrat und Calciumcarbonat findet nie ganz vollständig statt, da wir hier eine umkehrbare Reaction vor uns haben. Bei ganz hohen Concentrationen oder im Schmelzen entzieht bekanntlich gerade das Aetznatron dem Calciumcarbonat seine Kohlensäure, woraus von vornherein folgt, daß die umgekehrte Reaction um so vollkommener erfolgen wird, je größer die Verdünnung ist. Auch der Druck könnte hierbei eine Wirkung ausüben, worauf Parnell's Patent (S. 643) beruht, aber im Gegensatz dazu auch das von Herberts (s. o.). Die Praxis hatte längst festgestellt, daß man bei der Kausticirung nicht über eine bestimmte Concentration hinausgehen dürfe (S. 641), und daß man selbst dann nie alles Na_2CO_3 in $NaOH$ umsetzt, wie es die unten folgenden Analysen am besten zeigen. Meist nimmt man an, daß unter den in der Praxis üblichen Bedingungen, d. h. Verdünnung auf 1,10 specif. Gew. und längeres Kochen bei gewöhnlichem Luftdruck eine Umwandlung von 92 Proc. des Natriumcarbonats in Aetznatron stattfinde.

Da nun Parnell behauptete, bei seinem Hochdruckverfahren selbst mit Laugen von 1,20 specif. Gew. auf 95 bis 96 Proc. Umwandlung gekommen zu

sein, während Jurisch bei drei bis sechs Atmosphären Druck nur 90,7 bis 91,9 Proc. Umwandlung erhielt, so stellte ich mit Jac. Schmid eine Anzahl von Versuchen an (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 3286), welche diesen Streitpunkt entscheiden sollten. Die Hochdruckversuche wurden in kupfernen Röhren mit eingeschraubten Stöpseln vorgenommen und einige Kieselsteine mit eingeschlossen, welche durch Hin- und Herneigen des Ofens während der Versuche eine Mischung des Kalkes mit der Lauge hervorbrachten. Folgendes waren die Ergebnisse, die man natürlich nicht ohne Weiteres auf die Verhältnisse im Großen anwenden kann, die aber sicher erweisen, daß der Druck keinen Unterschied im Umwandelungsgrad macht.

A. Versuche bei gewöhnlichem Luftdruck.

Die Lauge enthält vor dem Kausticiren:		Nach dem Kausticiren sind vorhanden im Zustande von NaOH von 100 Theilen Natron:	
Proc. Na_2CO_3	Specif. Gew.	Versuch I	Versuch II
2	1,022 bei 15°	99,4	99,3 Thle.
5	1,052 "	99,0	99,2 "
10	1,107 "	97,2	97,4 "
12	1,127 "	96,8	96,2 "
14	1,150 "	94,5	95,5 "
16	1,169 bei 30°	93,7	94,0 "
20	1,215 "	90,7	91,0 "

B. Versuche bei Hochdruck,

d. i. bei zwischen 148 und 153° schwankender Temperatur.

Vor dem Kausticiren:		Nach dem Kausticiren sind von 100 Theilen Natron vorhanden als NaOH:	
Proc. Na_2CO_3	Specif. Gew.	Versuch I	Versuch II
10	1,107 bei 15°	97,06	97,5 Thle.
12	1,127 "	96,35	96,8 "
14	1,150 "	95,6	96,6 "
16	1,169 bei 30°	95,4	94,8 "
20	1,215 "	91,66	91,61 "

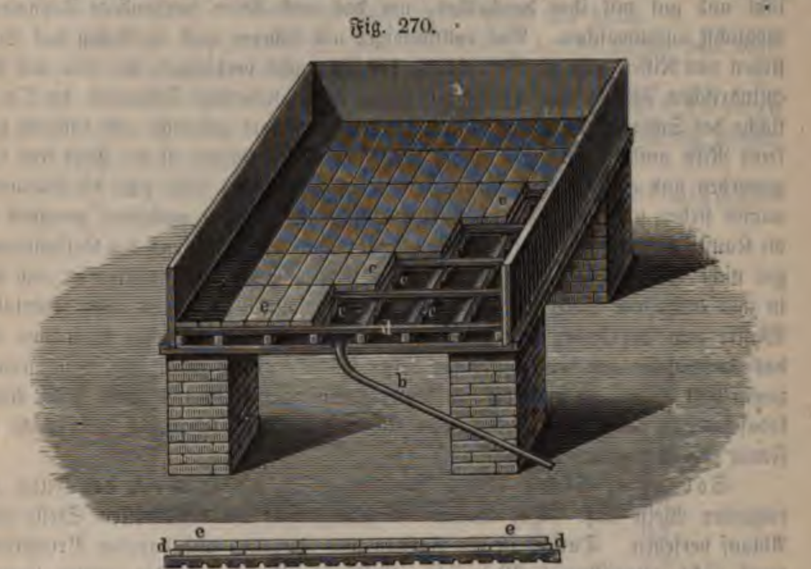
Die Construction von Curven aus diesen Resultaten zeigt deren genügend nahe Uebereinstimmung und regelmäßigen Verlauf.

Filtriren der kaustischen Laugen vom Kalkschlamm.

Die Filter, welche man hier anwendet, sind eigenthümlicher Art; ihre Construction rührt von Ralston, Gossage und Shanks her. Fig. 270 zeigt die gewöhnliche Form derselben. Ein niedriger Trog *a*, aus Steinfliesen, oder neuerdings weit gewöhnlicher ein eiserner Kasten von etwa 6 m × 3 m × 1,2 m Tiefe, oder auch ein der Länge nach halb durchgeschnittener Dampfkessel, ist etwas

über der Fabrik-Sohle erhaben aufgestellt und sein Boden nach einer Seite geneigt, von welcher das Rohr *b* die Flüssigkeit ableitet. Auf dem Boden liegt eine Anzahl unten ausgezackter Latten *cc*, deren Auszackungen die Circulation der Flüssigkeit gestatten; auf diesen liegen die Unterlagen *dd* für die porösen Fliesen *ee*, die unter einander mit Cement verbunden sind, so daß nur die klare Flüssigkeit durch die Poren der Fliesen hindurchtreten kann. Gewöhnlicher stellt man auf den Boden des Filters Ziegel hochkantig auf, etwa 50 mm im Lichten von einander entfernt; in der Mitte läßt man einen weiteren Canal, welcher mit Ziegeln oder Fliesen zugedeckt ist. Auf das Ganze legt man eine Schicht Koks oder Kalkstein von 20 bis 23 cm Höhe in groben Stücken, darauf eine zweite Schicht von kleineren und eine dritte von ganz kleinen Stücken; zuletzt kommt eine Schicht von reinem, grobem Sand oder Kohlenklein, und endlich auf diese eine Lage guß-

Fig. 270.



eiserner oder schmiedeiserner Roste, um auf diesen besser mit der Schaufel arbeiten zu können. Vor dem Gebrauche überstreut man diese Roste noch mit reinen gesiebten Koks von einer der Sodaöfen-Feuerungen, oder mit Kleinkohle. In einem Filter von 1,2 m Tiefe muß dann noch ein Raum von 0,45 bis 0,61 m Höhe für den Kalkschlamm übrig bleiben. Shanks bringt starke eiserne Träger 0,3 m über dem Boden darüber; auf diese kommen gelochte Eisenplatten, dann ein Drahtgewebe mit 16 Maschen pro Decimeter Länge, dann ein starkes, offen gewebtes Baumwollentuch und darüber wieder ein Drahtgewebe. Vor dem Filtriren wird ein steifer Kalkbrei von einer früheren Operation um die Kanten des Filters herum gestrichen, um das Eintreten der Luft beim Evacuiren an diesen Stellen zu verhüten.

Zuweilen läßt man das Rohr *b* einfach in den Sammelbrunnen für die verdünnte Lauge gehen; aber es ist weit besser und gewöhnlicher, die Filtration durch

Luftverdünnung zu unterstützen. Zu diesem Zwecke geht das Rohr *b* in einen kleinen luftdichten eisernen Kessel von etwa 4 bis 6 cbm Inhalt, welcher sehr zweckmäßig über der „Operationspfanne“ errichtet ist; dieser ist mit einer Luftpumpe in Verbindung und hat außerdem einen Lufthahn, einen unteren Ablaßhahn und ein Wasserstandsrohr. Auch kann man die Luftverdünnung durch Einströmenlassen und Condensation von Dampf in einem besonderen Cylinder erzeugen.

Sobald der verdünnte Kalkschlamm auf das Filter gelaufen ist, setzt man die Luftpumpe in Bewegung und entfernt zuerst die Luft und dann, so wie sie sich sammelt, die Flüssigkeit unterhalb der Filtrirschicht. Es zeigen sich jetzt sehr bald Risse auf der Oberfläche des Schlammes, welche man sofort mit einer Krücke zustreichen muß, indem man zugleich einen Wasserstrahl auf den Schlamm laufen läßt und gut mit ihm durchrührt, um das noch darin vorhandene Aetznatron möglichst auszuwaschen. Viel vollständiger und sicherer wird in Außig das Entstehen von Rissen und die Vernichtung des Vacuums verhindert, wo oben auf den cylindrischen Filtern eine Welle mit etwas schief stehenden Schaufeln die Oberfläche des Schlammes continuirlich aufrührt und sofort zustreicht und dadurch gar keine Risse aufkommen läßt. Nach drei oder vier Stunden ist der Brei sehr fest geworden und es geht keine Flüssigkeit mehr fort; man läßt jetzt die Vacuumpumpe stehen und läßt die gesammelten Waschwasser bei der nächsten Operation in die Kausticirungspfanne laufen. Manchmal wäscht man übrigens den Kalkschlamm gar nicht aus, da ja derselbe doch wieder in den Sodaofen zurückkommt und die in ihm enthaltene Soda zurückerhalten werden sollte. Da man aber jedenfalls Wasser zum Verdünnen der Lauge vor dem Kausticiren braucht, so möchte ich das Auswaschen auf dem Filter für besser halten, um so mehr, als es immerhin zweifelhaft bleibt, ob man die im Kalkschlamm zurückbleibende Soda beim Rohsodaschmelzen vollständig wieder bekommt, und als dies jedenfalls dann nicht in Form von Aetznatron der Fall ist.

Solvay u. Comp. (Engl. Pat. Nr. 8723, 1885) bauen das Filter in folgender Weise auf. Der Boden ist geneigt und an der tiefsten Stelle mit Ablauf versehen. Darauf ist ein Aufbau von Ziegeln, und darüber Bruchstücke eines nicht angreifbaren Materials (Kalkstein, Kiesel ꝛc.), die immer kleiner werden. Zu oberst kommen in eisernen Rahmen enthaltene Asbestgewebe, durch Ziegel getragen. Die Rahmen sind nicht direct mit dem Asbest verbunden, sondern mit durchlochten Blechen, zwischen denen die Gewebe liegen und die sie schützen.

Dieselbe Firma empfiehlt für kleinere Verhältnisse (vgl. oben S. 639; Chem. Ind. 1888, S. 353) als Filter ein Gefäß von 2,5 m Länge, 1,5 m Breite und 2 m Tiefe, mit einem Filterboden in der Mitte der Höhe, bestehend aus zwei Schichten gut zusammengefügter Steine, zwischen denen sich eine 0,3 m dicke Schlackenschicht befindet. Diese wird gebildet durch große Schlackenstücke, zwischen die man kleinere einlagert, worauf man die Zwischenräume schließlich durch grob gemahlene Schlacken ausfüllt.

Statt des gewöhnlichen, auf Ziegeln und dann auf Kies aufgeschütteten Filters aus losem Sande kann man auch sehr porös gebrannten Thon oder

natürliche poröse Sandsteine u. dgl. brauchen. Man hat bemerkt, daß gewisse thonige Sande durch die Wirkung der Aetzlauge allmälig in eine zusammenhängende, sehr gut filtrirende Masse verwandelt werden.

Nicht alle Sodafabriken arbeiten übrigens mit solchen Saug- oder Nutschfiltern. Manche filtriren die Lauge ohne alles Saugen oder Druck und behaupten, sich damit eben so gut zu stehen; doch giebt es deren wohl nur wenige. Andere dagegen wenden im Gegentheil viel höheren Druck als den durch Saugen erreichbaren an, indem sie in oben geschlossenen Filtern arbeiten und den Druck von oben wirken lassen. Hierher gehört das Patent von Herberts, bei dem das Filter ein geschlossener Cylinder ist, mit einem doppelten Siebboden aus Stahldraht, dessen Zwischenraum mit Kalksteinpulver in hirsegroßen Körnern ausgefüllt ist; auf dem oberen Siebe liegt noch eine dünne Sandschicht (Engl. Pat. Nr. 3577, 1882). Die Lauge läuft hierbei gleich klar durch.

Bolton und Wylde (Engl. Pat. Nr. 5403, 1883) wollen den Kalkschlamm in Centrifugen entwässern und auswaschen.

Auch Filterpressen werden angewendet. Bolton und Bullough (Engl. Pat. Nr. 14563, 1888) bringen diese auf einem transportablen Wagen an, der vor die Operationspfannen geführt wird.

Ueber die Zusammensetzung des ausgewaschenen Kalkschlammes gebe ich zunächst folgende Analysen von Davis[1]) (a. a. O.):

		A.	B.
Löslich	$CaOH$	2,8	2,6
	$NaOH$	1,9	1,7
	$NaCl$ und Na_2SO_4	0,2	0,2
Unlöslich	$CaCO_3$	40,2	42,0
"	$CaOH$	3,7	3,1
"	SiO_2	0,7	0,8
"	Al_2O_3	0,3	0,3
"	Fe_2O_3	0,1	0,7
"	MgO	0,1	0,1
"	Na_2O	1,8	1,6
"	H_2O	48,0	46,6
		99,8	99,7

Die drei ersten durch die Klammer bezeichneten Substanzen lösten sich auf, als 5 g Schlamm mit 100 ccm Wasser bei 100° digerirt wurden. Nach Kynaston würden im Kalkschlamm gar 5 bis 6 Proc., nach Norman Tate bei Versuchen im Kleinen 2,5 bis 3 Proc. Na_2O zurückgehalten. Da man bei gutem Kalke auf eine Tonne 60grädigen Aetznatrons 550 kg Kalk rechnet, welcher etwa 1800 kg Schlamm giebt, so würde bei einem Gehalte desselben von $2^1/_2$ Proc. Na_2O im trockenen oder $1^1/_4$ Proc. im feuchten Zustande ein Quantum von 22,5 kg

[1]) Sämmtliche Analysen von Davis sind allerdings mit dem Vorbehalt aufzunehmen, daß man in höchst wenigen Fällen eine größere Genauigkeit als bis auf die erste Decimalstelle annehmen kann, während er regelmäßig Tausendstel Procente anführt! Ich kürze deshalb die Decimalen ab.

Na_2O pro Tonne Aetznatron verloren gehen. Bei schlechtem Kalk, von dem man 1000 kg braucht, bekommt man 3000 kg Schlamm, und mithin einen Verlust von 37,5 kg Na_2O pro Tonne Aetznatron.

Die Analysen von Jurisch (Chem. Ind. 1880, S. 378) zeigen einen zwischen 0,46 und 5,71 Proc. schwankenden Gehalt an Na_2O (löslichem und unlöslichem) im Kalkschlamm (mit 46 bis 48 Proc. Wasser). Er giebt folgendes als die Zusammensetzung eines guten Kalkbreies vom Kausticiren an:

44,00	Proc.	$CaCO_3$,
3,00	„	CaO,
0,75	„	Na_2O,
50,00	„	Wasser,
2,25	„	sonstige Bestandtheile.

Aus anderen von ihm angeführten Analysen zeigt sich aber, daß viel schlechtere Kalkbreie, mit bis zu 10 Proc. freiem CaO, vorkommen.

Die Untersuchungen von Watson Smith und Liddle (Chem. News. **42**, 244 und **43**, 7) zeigten, daß Kalkschlamm, der Jahre lang im Freien gelegen hatte, nach dem Abtropfen noch 2,62 Proc., auf Trockensubstanz berechnet 3,84 Proc. durch Wasser ausziehbares Natron (Na_2O) enthielt, daneben noch $2^1/_2$ bis 3 Proc. unlösliches Na_2O. Sie zeigten durch directe Versuche, daß beim Kochen von reiner Sodalösung mit Kalk eine gewisse Menge von Natron in unlösliche Form übergeht, die man sich nur als ein Doppelsalz Na_2CO_3, $CaCO_3$ vorstellen kann, das sie aber nicht im reinen Zustande erhielten. Durch Glühen und darauf folgende Extraction mit verdünntem Weingeist konnte das Natron vollständig in Lösung gebracht werden; der größte Theil desselben (1,7 Proc. von den ursprünglich nach bloßem Waschen mit heißem Wasser vorhandenen 1,9 Proc.) auch schon durch sechsstündiges Kochen mit Wasser. Sie wiesen auf die Analogie mit dem Verhalten des Gay-Lussit, Na_2CO_3, $CaCO_3$, $5\,H_2O$, hin, und in der That hat, wie wir oben (S. 525) gesehen haben, Reidemeister diesen Körper in großen Mengen in Absätzen aus Sodalaugen im Zustande fast völliger Reinheit aufgefunden, so daß wir über die Ursache des Auftretens von unlöslicher Soda im Kausticirungsschlamme (ebenso wie im Sodarückstande) nunmehr völlig aufgeklärt sind.

Zwar läßt sich der Gay-Lussit durch sehr lange anhaltendes Kochen mit Wasser zerlegen und das Natriumcarbonat daraus ausziehen; diese, bei Sodarückstand ganz unmögliche Operation würde sich zwar bei Kalkschlamm der Theorie nach ausführen lassen, würde aber bei den heutigen Preisen der Soda sicher nicht die Kosten für Dampf und Arbeit lohnen.

Zur Untersuchung des Kalkschlammes (vgl. auch Jurisch a. a. O., S. 381) verfährt man wie folgt: Natron ($NaOH$ und Na_2CO_3) wird gefunden durch zweimaliges Eindampfen mit kohlensaurem Ammoniak zur Trockne, Auswaschen mit heißem Wasser und Titriren des Filtrates; am besten ausgedrückt als Na_2O. Aetzkalk findet man durch Titriren mit Normaloxalsäure und Phenolphtaleïn (S. 641); von dem Resultate kann man $^1/_2$ Proc. des Na_2O als $NaOH$ abziehen. Calciumcarbonat findet man durch Titriren mit

Normalsalzsäure und Methylorange, und Abziehen des den beiden ersten Bestimmungen entsprechenden Betrages.

Dieser Kalkschlamm wird allgemein dazu verwendet, um bei einer frischen Sodamischung einen Theil des Kalksteines zu ersetzen, und eignet sich um so mehr dazu, als er in fein vertheilter Form ist. Man darf davon schon ziemlich viel zusetzen, wie es die auf S. 637 u. 638 mitgetheilten Mischungen zeigen, und zwar geschieht dies immer im feuchten Zustande, da das Trocknen sich als zu umständlich erwiesen hat.

Wie weit das in dem Kalkschlamm enthaltene Natron bei dieser Verwendung zum Sodaschmelzen zur Verwerthung kommt, ist zweifelhaft. Das „unlösliche", also als Gay-Lussit vorhandene, Natron wird wohl kaum nutzbar gemacht werden, aber auch von dem einfach schlecht ausgewaschenen, also löslichen, Natron behauptet man, daß man es in der Rohsoda nicht finden könne, deren Gehalt genau ebenso hoch ausfallen soll, ob man mit frischem, also natronfreiem Kalkstein, oder theilweise mit natronhaltigem Kalkschlamm schmilzt. Genaue Ermittelungen hierüber sind nicht bekannt geworden.

Da, wo man nicht diese sicher rationellste Form der Verwendung des Kalkschlammes einschlagen kann, also z. B. in Seifenfabriken, welche calcinirte Soda ankaufen und kaustisch machen, hat man oft versucht, nach Muspratt's Vorschlag, ihn zu trocknen und durch Brennen wieder in Aetzkalk zu verwandeln, um diesen von Neuem zum Kausticiren zu verwenden, aber dies ist stets mißlungen, theils weil der Kalk theurer als der aus angekauftem Kalkstein war, theils weil der Schlamm beim Trocknen in feines Pulver zerfiel und das Brennen ganz hinderte.

Die nach Wagner's Jahresb. 1872, S. 257 von Nackh u. Comp. in Wien ausgeführte Verwendung des Kalkschlammes kann natürlich nur ganz local sein; sie verwenden ihn theilweise zur Kohlensäuredarstellung für Mineralwasser, und mischen das dabei abfallende Calciumsulfat in verschiedenen Verhältnissen mit einem anderen Theile des Kalkschlammes, pressen das Gemenge in kräftigen Pressen zu Kuchen und zerschneiden es in Stücke für Schreibkreide.

Der Kalkrückstand vom Kausticiren der Soda wird nach der „Papier-Ztg." 1892, S. 2968 am besten als Dünger gebraucht, wofür er aber nur nach längerem Lagern und bei schwerem Boden geeignet ist. Man soll die Kalkabfälle nie in Haufen auf dem Acker liegen lassen, da auf einer solchen Lagerstelle dann Jahre lang nichts wächst, sondern soll sie an den Wegen flach ausgebreitet trocknen lassen, wieder aufladen und gleich hinter dem Wagen streuen lassen. Bei Frostwetter fährt man sie direct auf das Land, läßt sie gleich hinter dem Wagen streuen und den Winter hindurch liegen.

Wo Glashütten in der Nähe sind, verwenden diese den Kalkschlamm, den sie meist durch abgängige Hitze trocknen können, sehr gern, da ihnen der Natrongehalt desselben ja nützlich ist, während sie nichts dafür bezahlen.

Zur Fabrikation von Portland-Cement soll sich nach Rigby (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 301) der Kalkschlamm vorzüglich eignen; die Widnes Alkali Comp. macht wöchentlich 50 Tonnen Cement aus 70 Tonnen Kalkschlamm mit 20 Tonnen Thon. Der Kalkschlamm muß jedoch unbedingt

vorher gereinigt werden, indem man den Brei mit den kohlensäurehaltigen Gasen von den Cementöfen selbst behandelt, um die Sulfide zu zersetzen ꝛc. Diese Behandlung kann auch während der Mischung mit Thon geschehen; das Trocknen des Breies, Formen, Brennen u. s. w. geschieht ganz wie gewöhnlich. Richtig behandelter Stoff dieser Art giebt einen vorzüglichen Cement. Trotz des Natrongehaltes soll kein Schmelzen in den Brennöfen eintreten.

Kausticiren mit Eisenoxyd.

Sehr bemerkenswerth ist die Erfindung von Löwig (Deutsch. Pat. Nr. 21593 und 41990, Engl. Pat. Nr. 4364, 1882, später verbessert), wonach man concentrirte Lösungen von Soda oder auch feste Soda kaustisch machen kann, wenn man sie mit Eisenoxyd zur Trockniß eindampft und glüht, wobei die Kohlensäure entweicht. Wenn man ein inniges Gemisch von Natriumcarbonat mit Eisenoxyd einer hellen Rothgluth aussetzt, so entsteht, unter Abspaltung von CO_2, ein Natriumferrit (Eisenoxyd-Natron), das durch heißes Wasser schnell in Natronhydrat und Eisenoxyd zerlegt wird. Das Eisenoxyd muß rein, namentlich frei von Thonerde und Kieselsäure sein. Pyritabbrände gehen gut an; sie verursachen das erste Mal einen Verlust an Soda, der aber beim erneuten Gebrauche wegfällt. Das Eisenoxyd soll im Zustande von körnigem Pulver und im Ueberschusse vorhanden sein, um sich besser auslangen zu lassen. Man arbeitet in zwei Stadien, Fritten und Fertigmachen. Das erstere, eine dreiviertelstündige Erhitzung auf Kirschrothgluth, dient zur Herstellung einer Masse, die durch geschmolzenes Natriumcarbonat zusammengebacken ist; man pulvert sie, mischt gut, bringt sie in eine Muffel und erhitzt ohne Umrühren, bis eine Probe sich kohlensäurefrei erweist, was etwa wieder $^3/_4$ Stunden dauert. Man kann auch einen Flammofen anwenden, dessen Sohle durch eine niedrige Mauer in zwei Theile geschieden ist; der hintere dient zum Fritten, der vordere zum Fertigmachen, und das Gemisch kommt von dem einen in den anderen. Die Schmelze ist dunkelgrün, schwer, hart und von sandig-körniger Structur. Zur Auslaugung dient ein stehender eiserner Cylinder; in seinem Innern befindet sich ein kleinerer Cylinder, oben mit einem Trichter, unten mit einem Siebe verschlossen, das durch Schichten von gröberem und dann feinerem Eisenoxyd in ein Filter verwandelt ist. Das Natriumferrit wird grob gepulvert, gesiebt und damit der innere Cylinder zu drei Vierteln angefüllt, wobei man gleich zur Befeuchtung der Masse kaltes Wasser mit einlaufen läßt, das die Verunreinigungen der Schmelze (unzersetztes Na_2CO_3, Na_2SO_4, $NaCl$) auswäscht, aber das Ferrit nicht zersetzt. Der Zwischenraum zwischen beiden Cylindern wird nun mit Wasser gefüllt, das auf 70 bis 80° erwärmt wird und nach $^1/_2$ Stunde das Ferrit zersetzt hat, welches nun mit heißem Wasser ausgelaugt wird. Die gewonnene Lauge ist zuerst klar, setzt aber bei der Abkühlung ein wenig Eisenoxyd-Flocken ab; sie kann sofort zu festem Aetznatron verdampft werden. Das rückständige Eisenoxyd enthält je nach der Auslaugung mehr oder weniger Natron und wird natürlich immer wieder von Neuem verwendet.

Das Löwig'sche Verfahren liefert also gleich concentrirte, reine Aetznatronlaugen von 1,32 bis 1,38 specif. Gew. und verbraucht gar keinen Kalk. Dagegen kostet natürlich die Ofenoperation ziemlich viel Kohlen, und wenn man mit Lösungen von Soda anfängt, so müssen diese vollständig zur Trockniß verdampft werden, so daß unter gewöhnlichen Umständen der Vortheil des Verfahrens wohl sehr fraglich sein dürfte. Dagegen scheint sich dieses eminent dann zur Verwendung zu eignen, wenn man mit einer festen Soda anfangen muß, also bei der Darstellung von Aetznatron aus Ammoniaksoda, und in der That ist das Löwig'sche Verfahren bei dieser im großen Maßstabe zur Anwendung gekommen und soll sehr gute Ergebnisse geliefert haben.

Später fand Löwig (Deutsch. Pat. Nr. 41990; Mond u. Hewitt, Engl. Pat. Nr. 1974, 1887), daß man sein Verfahren nur mit sehr reiner Soda ausüben kann; die Verunreinigungen hindern die innige Berührung der Soda mit dem Eisenoxyd, und durch ihre Schmelzen das Entweichen der CO_2. Man verwendet ein inniges Gemisch von reinem Natriumcarbonat (aus Bicarbonat) mit reinem, von Kieselsäure und Thonerde freiem Eisenoxyd und setzt dies hoher Temperatur aus. Sowie aber die Reaction anfängt, wird ihr Fortgang durch die entstehende Atmosphäre von reiner Kohlensäure gehemmt, die man also möglichst entfernen muß. Auch Wasserdampf befördert die Reaction. Am besten benutzt man einen cylindrischen Drehofen von Eisen mit Chamottefutter, mit vorstehenden Rippen, der sich um seine horizontale Achse dreht; die Heizung erfolgt durch Wassergas, das bei der Verbrennung den nöthigen Wasserdampf und weniger Kohlensäure als sonstige Feuerungsmethoden liefert. Das Material wird durch die, der Achse parallelen Rippen gehoben und fällt dann wieder durch die Feuergase hindurch, wobei diese die in den Brei eingeschlossene Kohlensäure austreiben, was den Proceß sehr beschleunigt.

Kausticiren mit schwefliger Säure.

Payelle und Siddler (Franz. Pat. Nr. 229845; Monit. Scient. 1893, p. 326) wollen Soda dadurch kaustisch machen, daß sie das Natriumcarbonat in concentrirter Lösung mit schwefliger Säure behandeln, bis es in Bisulfat, $NaHSO_3$, übergegangen ist, wobei man eine Lösung von 35 bis 36° B. erhalten kann. Diese solle man auf 12° B. verdünnen und dann mit Kalk, Baryt oder Magnesia zerlegen, und die unlöslichen Sulfite dieser Basen von der Lösung im Aetznatron trennen. — Bei diesem Verfahren hat man also nicht den Vortheil, eine concentrische Aetzlauge zu erhalten und ist genöthigt, die Sulfite jener Basen irgendwie zu verwerthen. Dieser Umweg ist um so weniger vortheilhaft, als man erforderlichenfalls auch aus dem Kalkrückstande der gewöhnlichen Kausticirung durch Behandlung mit schwefliger Säure Calciumsulfit herstellen kann; wo man diesen Körper nicht verwerthen kann, ist natürlich obiges Verfahren ganz ausgeschlossen.

Reinigung der Laugen von oxydirbaren Schwefelverbindungen.

Eine solche Reinigung ist zur Darstellung von weißer kaustischer Soda unbedingt nöthig. Wir haben die dafür dienenden Methoden schon im 12. Capitel beschrieben (S. 517 ff.) und verweisen darauf. Von den dort angeführten Methoden fallen natürlich alle Carbonisirungsmethoden fort; hier kann es sich nur um das Oxydiren mit Luft und um die Behandlung mit Metalloxyden handeln. Das erstere wird häufig schon vor dem Kausticiren, häufig aber gerade bei dieser Operation selbst vorgenommen, wo dann die Luft zugleich als Rührmittel dient. Die Behandlung mit Metalloxyden erfolgt erst nach dem Kausticiren. In allen Fällen muß später eine weitere Oxydation durch Salpeter oder im Glühen eingepreßte Luft erfolgen, wie wir weiter unten sehen werden.

Oxydiren der Laugen während des Kausticirens.

Davis giebt folgende Analysen einer verdünnten Rohlauge vor dem Kausticiren (A) und derselben Lauge nach der Operation (B); die Rührarbeit war hierbei durch Einblasen von Luft verrichtet worden.

	A.	B.
Schwefeleisen	Spuren	—
Eisenoxyd	—	Spuren
Natriumsulfid	1,1	—
„ sulfit	0,1	0,3
„ thiosulfat	1,1	1,9
„ sulfat	5,4	5,0
„ chlorid	8,6	8,0
„ silicat	0,8	0,2
„ aluminat	2,5	1,4
„ carbonat	53,2	2,9
„ hydrat	44,3	74,0
„ ferrocyanür	0,1	0,1
„ sulfocyanür	0,1	0,1
„ phosphat	Spuren	Spuren
Unlösliches	0,8	—
Gesammte feste Substanz pro Liter	118,1	93,9
Volumgewicht bei 13°	1,100	1,090

Folgende Lauge war aus einer verdünnteren Rohlauge (von 1,075 Volumgewicht) mit mechanischem Umrühren gemacht worden und zeigte bei 11° Volumgewicht von 0,065:

Schwefeleisen	Spuren
Natriumsulfid	1,1
„ thiosulfat	1,3
„ sulfit	Spuren
„ sulfat	3,3
„ chlorid	4,2
„ silicat	0,1
„ aluminat	0,6
„ carbonat	7,8
„ hydrat	50,4
Andere Bestandtheile	0,2
Gesammte feste Bestandtheile pro Liter	69,0

Es zeigt sich also, daß beim Umrühren mit Luft, im Gegensatz zu demjenigen mit mechanischem Rührwerk, das Schwefelnatrium fast vollständig verschwindet und dabei wesentlich in Thiosulfat verwandelt wird, nach der Gleichung

$$2 Na_2S + 4 O + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2 NaOH.$$

Bei längerem Einblasen würde nach Davis schließlich das Thiosulfat in Sulfat übergehen; dies ist jedoch irrthümlich für wässerige Laugen (s. u.).

Man sieht ferner aus obigen Analysen, daß die meiste Kieselsäure bei dem Kausticiren entfernt wird, nämlich etwa 80 Proc. Auch von dem Natriumaluminat sind 42 Proc., als ein unlösliches Calciumaluminat, entfernt worden; es rührt zum Theil schon von der Rohlauge, zum großen Theil aber von den „Caustic bottoms" (Bodensatz in den Aetznatronkesseln) her, welche in frischem Wasser zu einer Lösung von 1,100 bis 1,150 Vol.-Gew. aufgelöst und zugleich mit Rohlauge kausticirt werden.

Entschwefeln mit Metalloxyden.

Bei dem Einblasen von Luft in die Lauge geht, wie erwähnt, das Schwefelnatrium in Thiosulfat über, wobei nach dessen weiterer Oxydation durch Salpeter oder durch Luft beim Schmelzen (s. unten) eine gewisse Menge des Natrons später als Sulfat erscheint, also factisch verloren geht und den Titer der kaustischen Soda herabzieht, so daß man früher 70 bis 72 englische Grade für die höchste erreichbare Stärke hielt. Um 1878 aber fing zuerst die Greenbank Chemical Company in St. Helens an, ein 76grädiges Product (etwa 95 bis 96 Proc. NaOH enthaltend) in den Handel zu bringen, und einige Jahre darauf folgten viele andere Fabriken nach. Ein solches Product kann man aber nur erhalten, wenn man die Laugen auf solchem Wege entschwefelt, daß das Na_2S in NaOH übergeht. Dies kann thatsächlich nur durch Metalloxyde geschehen (S. 533), von denen wohl nur Zinkoxyd und Bleioxyd zu größerer Anwendung gekommen sind. Die Greenbank Chemical Company verwendete als Zusatz beim Kausticiren Bleioxyd, von dem sie, auf die Tonne 60grädiger kaustischer Soda berechnet, 23 kg verbrauchte, wobei wegen des hohen specifischen Gewichtes des Bleioxyds energisch umgerührt werden muß, und zwar nur durch ein mechanisches Rührwerk, da bei

Anwendung von Luft zum Rühren nicht Aetznatron entsteht (worin der Hauptvortheil des Bleioxyds liegen soll), sondern Sulfit gebildet wird. Am besten geschieht die Anwendung des Bleioxyds durch Auflösen desselben in starker Natronlauge von 1,250 Vol.-Gew. Das Schwefelblei bleibt dem Kalkschlamm beigemischt und geht meist verloren, stört aber nicht dessen Anwendung im Sodaofen. Die Anwendung des Bleioxyds geschieht jetzt wohl nur ausnahmsweise, da es nicht so leicht wie das Zinkoxyd wieder zu gewinnen ist, und man auch wegen seines hohen Moleculargewichtes sehr viel davon braucht.

Billiger ist die Anwendung von Zinkoxyd, das man als Hydrat oder als Lösung desselben in Natronlauge (oder als metallisches Zink, vgl. S. 534) anwendet und nachher aus dem Schwefelzink regeneriren kann. Man wirft diesem Verfahren vor, daß das Schwefelzink einen zu schleimigen, sich zu langsam absetzenden Niederschlag gebe; doch haben die Fabriken diese Schwierigkeit überwunden. In einer der größten englischen Fabriken, die nur 76grädige kaustische Soda macht, fand ich, daß die Laugen durch Behandlung mit einer (durch Dampf bewirkten) Lösung von metallischem Zink in Natronlauge entschwefelt wurden, und zwar bis zu einem Gehalte von 0,1 Proc. Na_2S auf 100 Proc. Na_2O herab; der letzte Rest des Na_2S wurde dann später durch Salpeter (nicht durch Luft) entfernt.

Concentration der Lauge.

Die kaustische Lauge ist jetzt fertig, ist aber unter gewöhnlichen Umständen sehr verdünnt, nämlich von 1,065 bis höchstens 1,100 Vol.-Gew. (= 9 bis 15° B.) und ihre Concentration ist daher eine sehr wichtige Aufgabe, bei der es darauf ankommt, mit möglichst wenig Brennstoff zu arbeiten. Bei dem Verfahren von Parnell (S. 643 ff.) braucht man weniger Brennstoff zum Concentriren; es scheint aber, daß dies durch die Mehrkosten des Verfahrens mehr als aufgewogen wird.

Principiell wäre ein sehr rationelles Verfahren das von Dale patentirte, wonach die erste Concentration der Lauge in einem Dampfkessel stattfindet, und der dabei entwickelte Dampf als solcher weiter verwendet wird. Dies kann zum Betriebe von Maschinen oder zum Heizen geschehen; Dale selbst benutzte ihn auch zur Concentration einer neuen Menge Lauge bei niederem Drucke. In den wenigen Fabriken, welche den hier erzeugten Dampf überhaupt benutzten, geschah dies fast stets zum Kausticiren von Rohlaugen; einmal fand ich ihn in einer kleineren Fabrik auch zum Betrieb der Schwefelsäurekammern verwendet. Die Concentration der kaustischen Lauge in Dampfkesseln bietet von vornherein die Schwierigkeit dar, daß sie in einem gewissen Stadium dazu neigt, zu steigen und überzuschäumen. Dieser Schwierigkeit wird dadurch begegnet, daß man im Innern des Kessels über der heißesten Stelle einen gußeisernen Trichter, mit seiner Mündung nach unten gekehrt und daselbst nur an wenigen Orten die Kesselwand berührend, aufstellt; die größte Schlamm- und Blasenbildung findet unterhalb des Trichters statt, und der aufsteigende Schaum muß beim Aufsteigen in den Trichterhals Flüssigkeit mit hinaufreißen, welche beständig oben überläuft,

auf die kochende und schäumende Flüssigkeit zurückfließt, und so den heftigsten Schaum immer wieder niederschlägt.

Nach Hofmann (Report, p. 27) sollte man auf diese Weise die Laugen bis zu 1,24 oder 1,25 Vol.-Gew. (= 28 bis 29° B.) „ohne die mindeste Unbequemlichkeit“ im Dampfkessel concentriren können, und habe ich dieses auch einmal wirklich in der Praxis angetroffen, sonst auch 1,20; nach Davis aber sollte man keinesfalls über 1,15 Vol.-Gew. (= 19° B.) gehen. Später wurde, wie es scheint, diese Methode wieder verlassen, weil die Kessel von dem Schwefelnatrium sehr stark angegriffen wurden, und weil überhaupt bei der geringsten Nachlässigkeit der Arbeiter sehr üble Folge eintraten. Jedenfalls sollte man, wenn man in Dampfkesseln concentriren will, nur gut entschwefelte Laugen anwenden, und nie bis zu einem Punkte gehen, wo sich schon irgend welche Salze ausscheiden können.

Es scheint festzustehen, daß reine kaustische Laugen das Eisen nicht in merklichem Grade angreifen, jedenfalls nicht bei den Concentrationen, bis zu denen man in geschlossenen Kesseln überhaupt gehen kann; starke Laugen oder gar schmelzendes Aetznatron wirken freilich stark ein. Man vergleiche hierüber die auch weiter unten zu erwähnenden Untersuchungen von mir (Chem. Ind. 1886, S. 47) und von Venator (Chem.-Ztg. 1886, S. 320). Auch W. Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 118) fand, daß Eisen und Stahl durch kalte oder heiße reine Aetzlaugen nicht verändert werden. Wenn also doch beim Eindampfen von ziemlich schwachen Aetzlaugen in Dampfkesseln erhebliche Beschädigungen derselben eintreten, wofür gerade ein Fall von Thomson beschrieben worden ist, so müssen entweder sehr unreine, schwefelhaltige Laugen oder andere, nicht ermittelte besondere Verhältnisse im Spiele gewesen sein. Thomson vermuthet, daß Aetznatron unter die Nietköpfe und in die Blechfugen gerathen und dort zum Krystallisiren gekommen sei, was ein mechanisches Abscheeren daselbst hervorgerufen habe; doch ist diese Erklärung wenig wahrscheinlich.

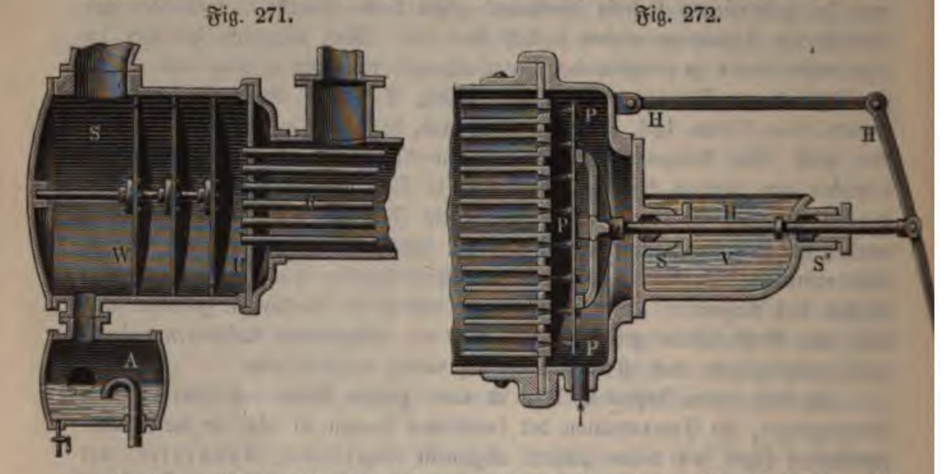
In den letzten Jahren ist man in einer ganzen Reihe von Fabriken dazu übergegangen, die Concentration der kaustischen Laugen in den, in der Zuckerfabrikation schon seit vielen Jahren allgemein eingeführten, Apparaten mit mehrfachem Effect zu bewirken. Besonders gut hat sich dafür der Yaryan-Verdampfer bewährt, in dem man die Laugen so weit bringt, als dies angeht, ohne daß sich Salze ausscheiden (also etwa bis 1,25).

Bei dem Vacuum-Verdampfapparate von Homer T. Yaryan (Deutsch. Pat. Nr. 42 502) wird die Flüssigkeit durch die von Heizdampf umgebenen Röhren eines horizontalen Röhrenkörpers R (Fig. 271 a. f. S.) zum Verdampfen gebracht. Die gleichzeitige gleichmäßige Vertheilung der Flüssigkeit in sämmtliche Röhren erfolgt durch eine verstellbare, mit conischen Stiften besetzte Platte P (Fig. 272), welche die Einflußöffnungen der Röhren mehr oder weniger verschließt. Das aus den Röhren austretende Gemisch von Dampf und concentrirter Lauge passirt einen Scheider S (Fig. 272), dessen Scheidewände W abwechselnd an je einer Seite mit Verbindungsöffnungen versehen sind, so daß das Gemisch von Lauge und Dampf einen sehr langen Weg zurückzulegen hat. Die Lauge gelangt in einem zweiten und dritten Apparate von gleicher Einrichtung aufs Neue zur Vertheilung, während der aus ihr entwickelte Dampf, wie bei den üblichen Dreikörper-Apparaten

der Zuckerfabriken, unter Herstellung eines partiellen Vacuums in den folgenden Apparaten zur Heizung derselben dient. Die eine Stirnwand des Röhrenheizkörpers ist am Umfange U verbreitert, so daß sie wie ein vibrirendes Diaphragma wirkt, und den Unterschied in der durch Temperaturunterschiede hervorgebrachten Ausdehnung der kupfernen Verdampfungsröhren und der eisernen Wand des Apparates unschädlich macht. Um, wie erforderlich, die Vertheilungskammer und die zu derselben führende Röhre beständig mit Lauge gefüllt zu erhalten, ist unter dem Scheider ein Cylinder A mit Schwimmerventil angeordnet. Die Stiftenplatte P wird durch einen mehrarmigen Hebel H regulirt, der in zwei Stopfbüchsen SS' geführt und durch einen Wasserverschluß V unter vollkommen luftdichter Abdichtung in die Vertheilungskammer des Vacuum-Apparates eingeführt wird.

Der Apparat, wie er in der Praxis ausgeführt wird, besteht aus drei (oder mehr) horizontalen, auf Pfeilern ruhenden Cylindern. Mit dem letzten derselben ist ein Condensator und eine Luftpumpe zur Erzeugung eines starken Vacuums

Fig. 271. Fig. 272.



verbunden; kleinere Pumpen besorgen die Speisung des ersten Cylinders mit schwacher Lauge und die Entfernung der concentrirten Lauge aus dem letzten Cylinder. In jedem der Cylinder befinden sich Röhrensysteme; an den Enden sind je fünf Röhren abwechselnd so mit einander verbunden, daß eine Schlange entsteht, von denen eine ganze Anzahl vorhanden sein können. Die Lauge tritt in die erste Röhre der Schlange in dünnem, aber gleichförmigem Strome ein, fängt sofort an zu sieden, und verwandelt sich in eine Schaummasse, die den heißen Röhren entlang forteilt und fortwährend mehr Dampf entwickelt. Da der Dampf nicht nach dem Eintrittsende zurück kann, so wird die Mischung mit großer Schnelligkeit vorwärts getrieben und gelangt so in den „Scheider“ S, wo sie sich beim Anprallen gegen die Platten W trennt, nämlich in Flüssigkeit, die auf den Boden sinkt, und Dampf, der nun in den Außenraum des nächsten Cylinders strömt und diesen heizt.

Die Verdampfung in Yaryan's Apparat unterscheidet sich also von derjenigen bei den gewöhnlichen Vacuum-Apparaten sehr wesentlich dadurch, daß die

zu concentrirende Flüssigkeit (Zuckersaft, Lauge ꝛc.) sich innerhalb der Röhren befindet und der Heizdampf diese Röhren von außen umspült. Die Lauge läuft beständig durch die Röhren hindurch, und zwar in solcher Menge, daß die Röhren sich nie ganz anfüllen können und daher der Dampf nie einen Flüssigkeitsdruck zu überwinden hat, um zu entweichen. Die durch die Dampfbildung im Inneren der Röhren hervorgebrachte schnelle Circulation verursacht eine starke Bewegung und vorher nie gekannte Ausnutzung der Heizfläche, etwa doppelt so viel, wie bei allen früheren Apparaten.

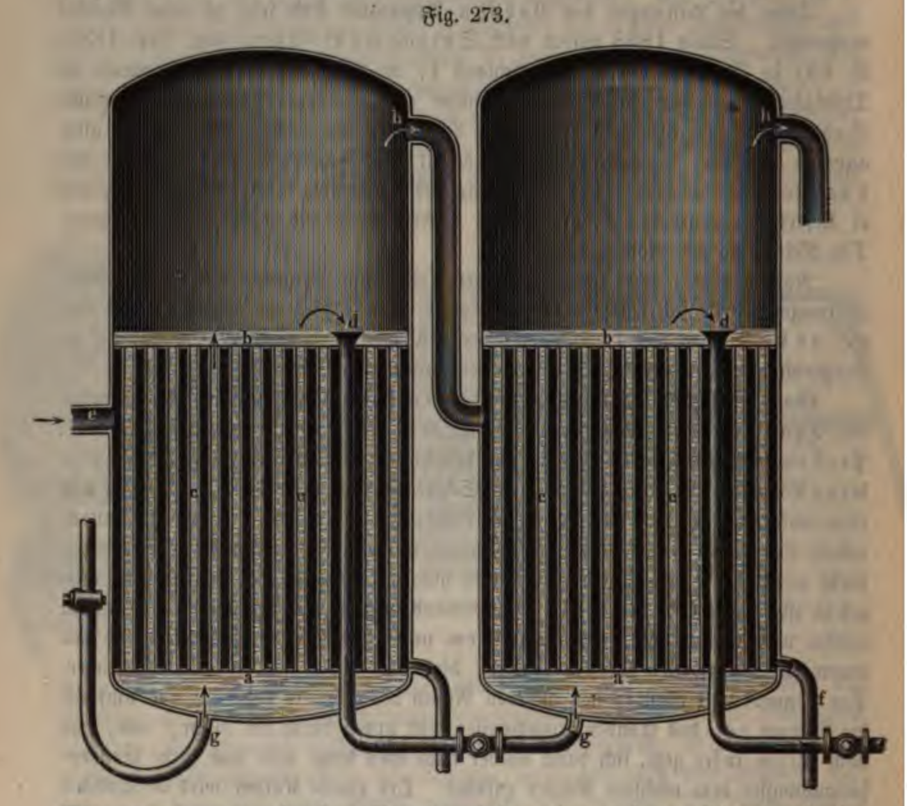
Ueber die Leistungen des Yaryan-Apparates sind sehr günstige Berichte vorhanden. Schon 1888 waren nach Springmühl (Chem.-Ztg., Rep. 1888, S. 63) in England 14, in Deutschland 1, in Nordamerika 60 Apparate in Thätigkeit (meist für Zuckersäfte), darunter ein Vierkörper-Apparat für tägliche Verdampfung von 600 000 Liter. Die Leistungen übertreffen nach ihm die aller anderen Systeme; Springmühl will damit (aus Zuckersaft) 23 kg Wasser mit 1 kg Kohle verdampfen. Die Bedienung des Apparates erfolgt automatisch, und er liefert die concentrirte Lauge schon wenige Minuten nach Inbetriebsetzung. Die Reinigung der Röhren ist leicht.

Nach anderen, mir speciell aus der Aetznatron-Industrie gewordenen Mittheilungen, stellt sich jedoch der Effect lange nicht so hoch wie oben, nämlich nur auf 14 kg Wasser auf 1 kg Kohle; doch ist dies noch immer sehr günstig im Vergleich mit dem alten System der Verdampfung an offener Luft.

Ganz vorzügliche Resultate bekommt man mit dem Multiple Effect Evaporator von Chapman (Engl. Pat. Nr. 1752 und 2511 von 1888), gebaut von Fawcett, Preston u. Comp. in Liverpool. Er besteht aus drei oder viersenkrechten Cylindern (Körpern) mit einer horizontalen Scheidewand *a* nahe über dem Boden und einer anderen *b* in etwas über der halben Höhe (Fig. 273 a. f. S.). Beide Horizontalwände sind durch viele senkrechte Röhren *cc* mit einander verbunden. Die Lauge fließt unten bei *g* ein, durch die Röhren hinauf, wobei sie der Heizwirkung ausgesetzt ist, dann über der oberen Scheidewand weg in ein Trichterrohr *d*, das sie wieder nach unten führt, noch etwa 30 cm unter den Körper herabreicht und von unten in den zweiten Körper eintritt; dies wiederholt sich bei allen folgenden. Der Dampf tritt oben in den äußeren Raum des Körpers bei *e* ein und umspült die Röhren *cc*, das Condensationswasser tritt unten durch ein Rohr *f* aus, das noch 30 cm tiefer geht, sich dann wieder nach oben biegt und das heiße Condensationswasser dem nächsten Körper zuführt. Der zweite Körper wird in ähnlicher Weise durch den bei *h* austretenden Dampf des ersten geheizt, und so fort. Es sind überhaupt nur zwei Ventile zu stellen, nämlich dasjenige, welches den Dampf in den ersten Cylinder einläßt, und dasjenige, welches die Dampfpumpe regulirt, die den Zufluß von Lauge zu dem ersten Körper bewirkt, und die so schnell gehen muß, daß die Lauge aus dem letzten Apparate mit der nöthigen Concentration abfließt. Die Circulation des Dampfes geschieht in der gewöhnlichen Art, also so, daß der erste Körper directen Dampf in dem äußeren Raume um die Röhren *cc* herum erhält, der darin inwendig gebildete Dampf durch *h* entweicht und die Röhren des zweiten Körpers von außen heizt, und so weiter. Das heiße Condensationswasser des ersten Körpers tritt aus *f* durch einen umgekehrten

Heber in den äußeren Raum des zweiten Körpers und hilft also auch hier mit heizen, dann das Condensationswasser des zweiten Körpers ebenso in den dritten und so fort. Die Lauge wird durch eine Pumpe dem ersten Körper unten bei *g* zugeführt und strömt in den Röhren *cc* nach oben, unter starker Dampfbildung. Oben angekommen, scheidet sich die Lauge von dem Dampfe; der letztere strömt aus dem Obertheile des ersten Körpers durch *h* in den Außenraum des zweiten und heizt dessen Röhren *cc*, während die Lauge von der Scheidewand durch den erwähnten Trichter *d* herabfließt und wieder in das Röhrensystem des zweiten

Fig. 273.



Körpers von unten eintritt. Aus dem dritten bezw. vierten Körper geht der Dampf in den Condensator, der das Vacuum erzeugt, die nunmehr genügend concentrirte Lauge fließt ab. — Diese Apparate sind zwar zunächst für Zuckersaft construirt worden, und in vielen Plantagen verbreitet, aber eine größere Anzahl derselben dient auch zur Verdampfung von kaustischen Abfallslaugen aus Papierfabriken in England und Schottland. In den Hendon Paper Works in Sunderland wurden z. B. mit einem Vierkörper-Apparate 200 000 Gallonen schwarze Laugen von 1,027 specif. Gew. und 71° auf 29 370 Gallonen vom specif. Gew. 1,232 und 52° gebracht, mit Aufwendung von nur 20 Tonnen $11^3/_4$ Ctr. Kohle, also mit der enormen Leistung von 37 Thln. verdampftem Wasser auf 1 Thl.

Kohle. Dies dürfte wohl das Höchste sein, was in dieser Beziehung je geleistet worden ist. Jedenfalls kann man auch bei gewöhnlichen Aetzlaugen mit solchen Apparaten enorme Ersparniß gegenüber den Bootpfannen erreichen, die nur 5 Thle. Wasser auf 1 Thl. Kohle verdampfen.

Ein anderer Apparat nach ähnlichem Princip ist die „Berryman multiple still" von Joseph Wright u. Comp., Tipton, England.

Um die Concentration von Aetzlaugen in Yaryan-Verdampfern oder anderen Apparaten mit mehrfacher Wirkung zu erleichtern, werden die Laugen nach Bolton und Wylde (Engl. Pat. Nr. 15 624, 1888) erst durch mineralische Filtrirschichten von suspendirten Stoffen befreit, die die Röhren der Apparate verstopfen würden.

Bott (Engl. Pat. Nr. 18 842, 1891) will kaustische Laugen durch Einblasen von heißer Luft concentriren, und zwar in einem in Zapfen aufgehängten Gefäße, durch dessen Boden die Düsen für den heißen Wind gehen; oben geht die Luft mit dem Wasserdampfe heraus. Zuletzt wird das Gefäß umgekippt und entleert.

Die Concentration der Laugen erfolgt in England noch immer meist in Bootpfannen, welche zum Theil durch die Abhitze der Sodaschmelzöfen, zum Theil, da dieses bei kaustischer Soda nicht ausreicht, durch besondere Feuerungen geheizt werden. Sie sind entweder von Gußeisen oder Schmiedeisen; ihre Construction und Einmauerung ist schon auf S. 555 ausführlich beschrieben worden. In manchen Fabriken findet man zwei gußeiserne, in anderen zwei schmiedeeiserne Pfannen hinter dem Sodaofen, und zwar eine hinter der anderen; in anderen kommt erst eine gußeiserne und dann eine schmiedeeiserne Pfanne. Die dem Ofen zunächst stehende Pfanne ist so gestellt, daß ihr Boden mit dem Ofengewölbe in einer Ebene liegt; die folgende ist etwa 0,15 m höher gestellt, so daß die verdünnten Laugen in diese zuerst einfließen und dann zur weiteren Concentration nach der ersten Pfanne kommen. Weniger rationell ist es, wie es einige Fabriken thun, die schwache Lauge in die dem Ofen zunächst stehende Pfanne zu geben. Die hintere (meist schmiedeeiserne) Pfanne vermag meist die Flüssigkeit nur eben bis zum Kochen zu bringen und auf etwa 1,140 (= 18° B.) zu concentriren; in der vorderen (oft gußeisernen) erreicht die Flüssigkeit aber 1,250 Vol.-Gew. (= 29° B.) und wird dann durch ein 50 mm weites Rohr mit Hahn in die besonders gefeuerten „starken" Pfannen abgelassen. Man findet auch drei (gußeiserne) Pfannen hinter einander von dem Sodaofen abhängig; in der einen kommt die Flüssigkeit auf 1,120 (= 15½° B.); in der mittleren auf 1,270 (= 31° B.); in der letzten oft auf 1,350 (= 38° B.); bei dieser Stärke müssen schon Salze ausgesoggt werden. Entschieden verwerflich ist eine Anordnung, bei welcher eine schmiedeeiserne Bootpfanne über dem Sodaofen, statt eines Gewölbes, und eine zweite dahinter angebracht ist; der geringe Gewinn an Verdampfungskraft kommt dabei nicht in Anschlag gegen die fortwährenden Betriebsstörungen und Reparaturen.

Die deutschen Fabriken wenden auch für diesen Zweck meist keine Bootpfannen, sondern flachbodige Pfannen an, einmal weil sie die schwierige Construction und Reparatur der ersteren scheuen und zweitens weil sie, wie sie be-

haupten, reinere Laugen und daher nicht so bedeutende Salzausscheidungen wie die Engländer haben.

Die mit freiem Feuer geheizten, „starken“ Pfannen sind ebenfalls von Guß- oder Schmiedeisen; im ersteren Falle werden sie stets in Batterien von zweien oder dreien, im letzteren Falle, wo man sie bis 9 m lang macht, einzeln gefeuert. Da die vorderen „starken“ Pfannen ungemein heftig kochen, so sind sie mit 13 cm tiefen, eisenblechenen Ueberspritz-Zargen versehen, welche an die Flanschen der Pfanne durch mehrere angenietete Lappen befestigt sind.

Jedenfalls müssen alle Pfannen, angefangen von den Aetzlauge-Klärgefäßen, so angelegt sein, daß die Laugen durch natürlichen Fall von einer zur anderen gelangen können; Pumpen ist in dem concentrirteren Stadium schwierig, und wird, um eine Lauge auf ein höheres Niveau zu bringen, nur das kostspielige und unangenehme Ausschöpfen mit der Hand angewendet, welches übrigens in dem letzten Stadium (dem Fertigmachen in den Schmelzkesseln) nicht zu vermeiden ist. Wenn es unbedingt nöthig wäre, so würde man sicher auch hierfür mechanische Vorrichtungen construiren können; es ist aber einfacher, die Anlage von vornherein gleich so zu machen, daß man überhaupt keine Laugen zu heben braucht, also den Klärkasten hoch genug zu legen.

Man setzt das Versieden natürlich immer bis zu bestimmten Concentrationsgraden fort, und bedient sich, wie gewöhnlich, zur schnellen Bestimmung derselben des Aräometers. Da jedoch dieses bei den höheren Concentrationsgraden nicht ganz gleichmäßige Resultate giebt und gar nicht immer leicht anzuwenden ist, so wendet man auch das Thermometer mit an, um den Siedepunkt der Laugen zu messen, welcher mit ihrer Concentration regelmäßig steigt; eine Tabelle darüber s. S. 73.

Wenn nun die Concentration so weit gediehen ist, daß das Aräometer 1,350 bis 1,360 Vol.-Gew. (= 37 bis 38° B.) und das Thermometer 138° zeigt, so zieht man das Feuer aus oder läßt es ausbrennen, und läßt dem Pfanneninhalt etwas Zeit, etwa eine halbe bis zwei Stunden, um sich zu klären und Salze abzusetzen. Nur wenn man stärkeres, sogenanntes 70grädiges Aetznatron machen will (70° Na_2O = 90 Proc. $NaOH$), so concentrirt man in den englischen Fabriken noch weiter, auf 1,400 bis 1,425, wie es weiter unten beschrieben werden soll. Nach dem Absetzen wird die klare Lauge durch eine drehbare Röhre in Klärgefäße abgezogen und das zurückbleibende Salz mit einer durchlöcherten Schaufel in Salzfilter mit falschem Siebboden gebracht, aus denen es nach dem Abtropfen zu den Sodaöfen zurückkommt. In anderen Fällen soggt (fischt) man die Salze schon während der Verdampfung in den schwachen Pfannen aus, wobei man es weniger kaustisch erhält. Häufig läßt man auf das in der Pfanne zurückbleibende Salz erst noch theilweise concentrirte warme Lauge laufen und fischt das Salz dann aus, wodurch es einigermaßen gewaschen wird. Das aus starken Laugen ausgesoggte Salz besteht hauptsächlich aus einfach gewässertem Natriumcarbonat und wasserfreiem Natriumsulfat (Analyse A), beim Aussoggen aus schwächeren Laugen sind beide Salze gewässert (Analyse B, beide von Davis).

	A.	B.
Unlösliches	0,38	0,21
Natriumsulfit	2,73	0,79
„ thiosulfat	0,31	0,25
„ sulfat	29,58	34,50
„ chlorid	3,98	1,87
„ silicat	Spur	Spur
„ aluminat	Spur	Spur
„ carbonat	27,98	22,68
„ hydrat	15,36	7,68
Wasser (durch Differenz)	19,68	42,02
	100,00	100,00

Morrison giebt die Zusammensetzung des Ausfischsalzes an wie folgt:

Wasser	18,0	Na_2SO_4	29,0
Na_2CO_3	39,0	NaCl	0,5
NaOH	9,0		

Außerdem noch Thiosulfat und Sulfit (augenscheinlich war diese Analyse, sowie auch die übrigen von Morrison herrührenden nur sehr oberflächlich gemacht).

Man bekommt nach Morrison von solchen Ausfischsalzen aller Art für jede Tonne producirten Aetznatrons zwei Tonnen Salze, welche wieder durch den Sodaschmelzofen mit hindurchgehen müssen. Diese Menge ist aber enorm groß und nur durch sehr schlechte Arbeit im Sodaofen und bei der Auslaugung zu erklären; denn in guten Fabriken beträgt die Menge der Salze nur 25 Proc. vom Aetznatron, und 50 Proc. muß schon als viel angesehen werden.

Man muß schon während des Eindampfens darauf sehen, daß das obige Salz sich nicht an den Pfannenwänden festsetzt, was eben durch die Gestalt und Einmauerung der Pfannen wesentlich erleichtert wird.

Von ganz anderer Zusammensetzung ist derjenige Antheil von Salzen, welcher sich nach dem Ablassen aus den Pfannen in den Klärgefäßen absetzt, wobei natürlich etwas Abkühlung stattfindet; hier herrscht Chlornatrium vor, wie folgende Analysen (von Davis) zeigen:

Unlösliches (hauptsächlich FeS)	1,14	0,87
Natriumsulfid	Spur	0,08
„ sulfit	2,73	1,01
„ thiosulfat	0,32	0,14
„ sulfat	9,77	5,77
„ chlorid	37,67	60,44
„ silicat	Spur	Spur
„ aluminat	Spur	Spur
„ carbonat	15,05	[illegible]
„ hydrat	13,44	[illegible]
Wasser	19,88	[illegible]
	100,00	100,00

Dieses Salz setzt sich nicht in großer Menge ab, so daß man es nur alle acht bis vierzehn Tage auszuräumen braucht; es hat eine schmierige Beschaffenheit, läßt sich schwer von der Mutterlauge trennen und bietet, wie man sieht, lange kein so taugliches Zusatzmaterial für die Sodaschmelze, wie das frühere Salz. In manchen Fabriken unterläßt man seine Abscheidung, aber immer auf Kosten der Qualität des Aetznatrons; man muß auch dann in den Pfannen selbst schon mehr Zeit zum Abklären lassen, etwa sechs bis acht Stunden.

Die Analysen der Salze aus nach Parnell behandelten Laugen sind schon S. 644 gegeben worden.

Um die Ausfischsalze zu reinigen, behandeln Healey, Pryde und Swim (Engl. Pat. Nr. 2796, 1884) dieselben in Lösung mit Salpeter oder Luft, trocknen und schmelzen sie; das Eisenoxyd, mit einer erheblichen Menge der Kieselsäure und Thonerde, sinkt zu Boden, und die klare, heiße Schmelze giebt nach dem Abziehen, Abkühlen und Zerkleinern ein reineres (aber wohl zu theures!) Salz.

Die „starken“ Pfannen werden etwa einmal alle 24 oder 30 Stunden abgelassen, und es sind fünf davon nöthig, um einen Zehn-Tonnen-Kessel voll Aetznatron fertig zu machen. Man setzt schon in diesen Pfannen manchmal etwas Natronsalpeter zu, etwa wenn das Volumgewicht 1,300 erreicht ist, um, wie die Arbeiter annehmen, die Salze besser auszuscheiden und die Pfannen freier von Incrustationen zu halten. Natürlich wird dabei das vorhandene Schwefelnatrium oxydirt; ein Ueberschuß von Salpeter in diesem Stadium würde reinen Verlust bedeuten, da er mit den „Salzen“ niederfallen würde. Wenn die Lauge schon beim Kausticiren durch Luft oxydirt worden ist, so braucht man in diesem Stadium entschieden gar keinen Salpeter zuzusetzen, selbst wenn die Lauge noch röthlich ist und Spuren von Schwefelnatrium enthält. Ueber die Reaction des Natronsalpeters auf die oxydirbaren Schwefelverbindungen werden wir weiter unten im Zusammenhange sprechen.

Es findet sich noch eine andere Arbeitsmethode als die oben beschriebene; bei dieser concentrirt man die Lauge nur bis 1,25 (= 29° B.), natürlich fast immer ausschließlich in den durch Abhitze der Sodaöfen geheizten Bootpfannen; dabei scheidet sich noch fast oder gar kein Salz aus, und man läßt die Lauge ohne Abklärung in gewöhnliche Aetznatronschmelzkessel, wie sie sofort beschrieben werden sollen, laufen, versiedet sie, bis 138° erreicht ist, zieht das Feuer aus und läßt absitzen. Hier setzen sich nun Sulfat, Carbonat, Chlorid und andere Salze auf einmal ab; die klare Flüssigkeit wird ausgeschöpft und wie unten behandelt; auf die Salze aber wird schwache Lauge gegossen, worauf sie ausgefischt und nach dem Abtropfen zur Rohsodamischung verwendet werden. Davis giebt folgende Analysen dieser Salze:

Unlösliches (hauptsächlich FeS) . .	0,74	1,00
Natriumsulfid	0,12	0,09
„ thiosulfat	0,27	0,72
„ sulfit	3,72	2,69
„ chlorid	7,02	5,83
Uebertrag	11,87	10,33

	A.	B.
Uebertrag	11,87	10,33
Natriumsulfat	22,77	26,43
„ silicat	Spur	Spur
„ aluminat	Spur	Spur
„ carbonat	21,56	24,22
„ hydrat	8,42	10,12
Wasser (durch Differenz)	35,38	28,90
	100,00	100,00

In einer mir bekannten, sehr gut arbeitenden englischen Fabrik wurde die Rohlauge mittelst der Abhitze des Revolvers auf 1,175 specif. Gew. eingedampft, d. h. bis die Salzausscheidung beginnt, dann weiter im Vorkessel bis 1,500 specif. Gew., worauf man die Salze abscheiden läßt und sie in einer Centrifuge trocknet. Die Mutterlauge kommt dann in den Schmelzkessel.

In einer anderen der größten englischen Fabriken fand ich erst Abdampfung in Sattelpfannen hinter dem Drehofen, dann in besonders geheizten gußeisernen Bootpfannen bis 1,53 specif. Gew., worauf sehr langes Klären, mit Abschleudern der Salze in einer Centrifuge, folgte.

Von den beschriebenen Arbeitsarten verursacht die erste (Abdampfen in Bootpfannen, theilweise durch freies Feuer, bis 138° C., Aussalzen durch Absitzen in den Pfannen und den Laugenklärgefäßen, und dann erst Transportiren nach den Kesseln) mehr Arbeitslohn und Reparaturen; die zweite (Abdampfen in Bootpfannen nur bis 29° B., dann weiter in Kesseln und Abscheiden aller Salze auf einmal) mehr Aufwand für Brennmaterial; die Unkosten sind in beiden Fällen in Lancashire ungefähr gleich und eine bestimmte Wahl ist schwer zu treffen. Auf dem Continent, wo die Kohlen theurer sind und Arbeit billiger ist, dürfte die erste Arbeitsmethode jedenfalls vorzuziehen sein.

Davis giebt folgende Analysen von starken Laugen, sowie sie in die Schmelzkessel fließen; A stammt von einer beim Kausticiren gut oxydirten Lauge, welche bis 138° abgedampft war und bei 11° ein Volumgewicht von 1,465 (= 46° B.) zeigte; B stammte von nicht beim Kausticiren oxydirter, aber in den Bootpfannen mit Salpeter versetzter und bis 138° eingedampfter Lauge; sie zeigte bei 11° 1,480 Vol.-Gew. (= 47° B.).

	A.	B.
Schwefeleisen	0,74	—
Eisenoxyd	—	0,07
Natriumbisulfid	0,46	—
„ sulfid	0,53	—
„ sulfit	—	—
„ thiosulfat	12,32	19,91
„ sulfat	2,96	0,12
„ chlorid	19,89	26,32
„ silicat	1,76	1,55
„ aluminat	6,98	5,78
Uebertrag	45,64	53,75

	A.	B.
Uebertrag	45,64	53,75
Natriumcarbonat	25,84	22,51
„ hydrat	552,00	560,00
„ sulfocyanid	0,34	1,24
Gesammtgehalt an festen Bestandtheilen im Liter	623,82	637,50

Eigene Analysen von Fabriksproducten bei der Darstellung von kaustischer Soda.

Die oben gegebenen Analysen von Davis flößen durchaus kein großes Vertrauen ein, gerade weil sie im Original bis auf Milligramme im Liter ausgerechnet sind, während für keinen einzigen Fall so genaue und für manche der Bestandtheile noch gar keine analytischen Methoden bekannt sind; um so weniger als Davis trotz wiederholter öffentlicher Aufforderungen seine eigenen Methoden nie mitgetheilt hat (vergl. Chem. Ind. 1883, S. 316). Ich habe mir daher aus zwei deutschen Fabriken, von denen die eine die Kausticirung der Laugen durch einen Luftstrom, die andere durch ein mechanisches Rührwerk vornimmt, Serien von Laugen und Salzen verschafft und diese unter meiner Aufsicht nach den in der Chem. Ind. 1883, S. 301 ff., genau beschriebenen Methoden von J. H. Smith analysiren lassen, wobei jedoch auf Ferrocyan nur qualitativ untersucht wurde, und die in sehr kleinen, kaum bestimmbaren Mengen vorhandenen Bestandtheile (SiO_2, Al_2O_3, FeS, $NaCNS$) vernachlässigt wurden. Folgendes sind die betreffenden Producte; die Zahlen bedeuten Gramm im Liter.

Im Nachfolgenden geben wir zunächst eine Tabelle der Zusammensetzung dieser Producte, bei den Flüssigkeiten in Gramm pro Liter, bei den Salzen in Gramm pro Kilogramm. „Wasser ꝛc.“ bedeutet das, durch Differenz gefundene, Wasser mit den geringen Mengen der unbestimmten Körper, wie $NaCNS$, Al_2O_3, SiO_2 ꝛc. Bei A 2, 3 und B 2, 3 wurde das $NaCl$ nicht bestimmt, sondern wie bei A 1 und B 1 im Verhältniß zum Gesammtnatron angenommen; eine Entfernung desselben durch Aussalzen hat ja hier noch nicht stattgefunden.

Bei den Flüssigkeiten zeigt die Summe das specifische Gewicht an.

Serie A. Mit Luftstrom kausticirt.

Nr. 1. Entschwefelte Rohlauge; scheidet bei 20,5° Krystalle ab, bei 24° klar. Specif. Gew. bei 24° : 1,302. Siedep. 120°.

Nr. 2. Lauge Nr. 1 verdünnt und kausticirt. Flüssigkeit klar bis auf einen kleinen Rückstand von Eisenoxyd. Specif. Gew. 20° : 1,1338. Siedep. 110°.

Nr. 3. Lauge Nr. 2 auf 28° B. eingedampft, vor Zusatz von Salpeter. Klar bis auf unbedeutenden graulichen Rückstand. Specif. Gew. bei 20° : 1,301. Siedep. 120°.

Nr. 4. Lauge Nr. 3 mit Salpeterzusatz eingedampft und geklärt, fertig für den Schmelzkessel. Specif. Gew. bei 18,5° : 1,5417. Siedep. 150°.

Nr. 5. Salz, das beim Eindampfen der Lauge Nr. 3 ausgeschöpft wurde. Grauweiß, gleichförmig, in Wasser bis auf 0,1 Proc. Rückstand (wesentlich Eisenoxyd) löslich.

Nr. 6. Salz, das beim Stehen der Lauge Nr. 4 in den Klärkästen ausfiel. Hiervon war etwa ein Viertel Flüssigkeit, die man abgoß; es hinterblieb eine schmutzige, dickbreiige Masse, die gut gemischt wurde.

		Mit Luftstrom kausticirt					
		1. Roh-Lauge	2. Kaust. Lauge	3. Eingedampft vor Salpeter-Zusatz	4. Schmelzlauge	5. Ausschöpf-Salze	6. Klär-Salze
Natronhydrat	$NaOH$	52,0	102,5	267,1	751,6	261,1	283,9
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	295,4	32,9	77,2	34,1	365,6	241,1
Natriumsulfid	Na_2S	—	—	—	—	—	—
Natriumthiosulfat	$Na_2S_2O_3$	5,7	2,9	7,1	10,6	5,6	6,0
Natriumsulfit	Na_2SO_3	—	—	—	5,6	4,1	71,1
Natriumsulfat	Na_2SO_4	4,5	2,5	6,7	2,5	38,9	92,1
Natriumchlorid	$NaCl$	3,1	1,4	3,6	10,6	5,2	4,4
Natriumnitrit	$NaNO_2$	—	—	—	4,7	—	—
Unlösliches	$NaNO_3$	—	—	—	—	1,0	6,2
Natriumferrocyanid	Na_4FeCy_6	Spur	Spur	Spur	—	—	—
Wasser &c. durch Differenz		941,3	991,6	939,3	722,0	318,5	295,2
	Summa	1302,0	1133,8	1301,0	1541,7	1000,0	1000,0

Serie B. Kausticiren mit mechanischem Rührwerk.

Nr. 1. Lauge vor dem Kausticiren. Blaßgelb. Specif. Gew. bei 24°: 1,113. Siedep. 108°.

Nr. 2. Lauge nach dem Kausticiren. Blaßgelb. Specif. Gew. bei 26°: 1,103. Siedep. 108°.

Nr. 3. Lauge, eingedampft vor dem ersten Salpeterzusatz. Blaßgelb. Specif. Gew. bei 23° : 1,182. Siedep. 114°.

Nr. 4. Lauge für den Schmelzkessel, versetzt mit ca. 1 Proc. Salpeter (bezogen auf feste Substanz). Hellgelb. Specif. Gew. bei 23° : 1,4807. Kleiner Rückstand von Eisenoxyd. Siedep. 140°.

Nr. 5. Ausgeschöpfte Salze. Gleichförmig grau, in Wasser löslich bis auf 0,15 Proc., wesentlich Eisenoxyd.

	Mit Rührwerk kausticirt				
	1. Roh-lauge	2. Kaust. Lauge	3. Vor Zusatz von Salpeter	4. Schmelz-lauge	5. Aus-schöpf-Salze
NaOH	41,1	80,7	139,5	605,4	216,3
Na_2CO_3	59,0	8,6	19,4	43,5	140,6
Na_2S	1,3	1,3	2,8	Spur	—
$Na_2S_2O_3$	1,3	2,3	2,0	8,6	—
Na_2SO_3	8,6	6,5	17,1	8,3	178,0
Na_2SO_4	8,2	8,3	17,2	1,5	165,7
NaCl	2,5	2,5	4,6	24,8	11,8
$NaNO_2$	—	—	—	6,7	3,3
Fe_2O_3 und Unlösliches	—	—	—	—	1,5
$Na_4Fe(NC)_6$	Spur	Spur	Spur	—	—
Wasser ꝛc. durch Differenz	991,0	992,8	979,4	782,2	282,8
Insgesammt	1113,0	1103,0	1182,0	1481,0	1000,0

Im Original sind diese Analysen noch nach weiteren Gesichtspunkten berechnet, so daß man deutlich sieht, was aus dem Natron, dem Schwefel und dem Stickstoff wird. Man kann daraus namentlich den später zu erörternden Oxydationsproceß durch Salpeter genau verfolgen und sich überzeugen, daß die Analysen der Fabrikproducte mit den von mir auf synthetischem Wege erhaltenen Ergebnissen und meinen Schlüssen über den Oxydationsvorgang durchaus übereinstimmen.

Auf die Analysen von Jurisch in seinen verschiedenen früher erwähnten Veröffentlichungen will ich hier nur hinweisen.

Reactionen bei der Oxydation der Schwefelverbindungen in kaustischen Laugen und Schmelzen.

Wir wollen dieses Thema hier im Zusammenhange behandeln. Hierüber sind früher von folgenden Seiten Gleichungen, meist übrigens nur auf dem Papiere und zum kleinsten Theile auf Versuchen beruhend, aufgestellt worden: Pauli (Proc. Manchester Lit. & Phil. Soc. 1861/62; angef. in Hofmann's Report by the Juries, 1862); Muspratt (Chemistry II, 896); Davis (Chem. News 32, 200); Parnell (Journ Soc. Chem. Ind. 1882, p. 133 und 1884, p. 138). Der Gegenstand wurde jedoch zum erstenmale gründlich nach allen Richtungen hin untersucht von mir mit J. H. Smith (Chem. Ind. 1883, p. 298; Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 460 und 525; 1884, p. 287). Unsere Ergebnisse, die alle früheren als theilweise oder ganz irrig erwiesen, sind seitdem nicht angefochten worden, so daß sie wohl als richtig hingestellt werden dürfen. Aus unserer Abhandlung sei hier nur ein kurzer Auszug gegeben und

namentlich für Beschreibung der analytischen Methoden, wie auch der Belege, auf das Original verwiesen.

Die Oxydation der Schwefelverbindungen bei der Fabrikation von Aetznatron findet auf zwei verschiedenen Wegen statt, nämlich entweder durch Luft oder durch Salpeter (natürlich stets Natronsalpeter). Die Luft kommt in zwei verschiedenen Stadien zur Wirkung, erstens in den wässerigen Laugen bei einer relativ niedrigen Temperatur, die durch den Siedepunkt dieser Laugen begrenzt ist; zweitens im feuerflüssigen Zustande. Im ersten Stadium geht die Oxydation des Schwefelnatriums nie weiter als bis zu Thiosulfat:

$$2\,Na_2S + O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH. \quad (1)$$

Damit ist aber dem Erfordernisse einer „Entschwefelung" durchaus nicht genügt, welches besagt, daß keine oxydirbaren Schwefelverbindungen mehr vorhanden sein dürfen, daß also schließlich alles in Na_2SO_4 umgewandelt sein muß, welches zum größten Theile mit den „Salzen" ausgesoggt und damit aus der kaustischen Soda entfernt wird, während der kleine in letzterer verbleibende Rest keinerlei Schaden thut.

Weiteres Einblasen von Luft hat also bei den bis auf jenes Stadium gebrachten Laugen gar keinen Zweck. Wenn man die Laugen nun concentrirt, wobei ja ihr Siedepunkt fortwährend steigt, so findet man, daß von Neuem Schwefelnatrium auftritt. Man glaubte früher, daß daneben Sulfat auftrete; dem ist aber nicht so. Wir fanden, daß zuerst bei 140° Na_2S nachweisbar war. Als der Versuch bei 200° unterbrochen und die Lauge analysirt wurde, fand sich von dem Gesammt-Schwefel 17 Proc. als unverändertes Thiosulfat, 28 Proc. als Sulfid, 55 Proc. als Sulfit, nichts als Sulfat. Dies führt auf die Gleichung:

$$3\,Na_2S_2O_3 + 6\,NaOH = 2\,Na_2S + 4\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O, \quad (2)$$

die auch von Schaeppi (Chem.-Ztg. 1882, S. 1010) angenommen worden ist. Das Schwefelnatrium könnte nun allerdings durch Luft wieder in Thiosulfat übergehen, aber das Sulfit verändert sich zunächst nicht weiter, und die Behandlung mit Luft wäre also in diesem Stadium sehr wenig fördernd und zu theuer.

Erst wenn die Masse in feurigem Flusse ist, wirkt die Luft auch auf das Sulfit, wie auf alle niedrigeren Schwefelungsstufen oxydirend ein, und wenn man nunmehr die Schmelze mit einem Gebläse energisch durchlüftet, so geht allerdings schließlich aller Schwefel in Sulfat über, also durch die Reaction:

$$Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4. \quad (3)$$

Die Erfahrung hat gezeigt, daß dies doch gar zu lange dauert und mithin zu viel kostet, wenn man die Luft als alleiniges Oxydationsmittel anwenden will. In der Praxis wird also neben dem Luftstrome stets auch Salpeter gebraucht, und in vielen Fällen wird sogar letzteres Mittel ausschließlich angewendet.

Die Wirkung des Salpeters ist viel complicirter als diejenige der Luft. Wenn wir zunächst nur das Schwefelnatrium berücksichtigen und dessen völlige Oxydation zu Sulfat annehmen, so giebt es schon folgende drei Fälle:

$$Na_2S + 4\,NaNO_3 = Na_2SO_4 + 4\,NaNO_2, \quad (4)$$

$$5\,Na_2S + 8\,NaNO_3 + 4\,H_2O = 5\,Na_2SO_4 + 8\,NaOH + 8\,N, \quad (5)$$

$$Na_2S + NaNO_3 + 2\,H_2O = Na_2SO_4 + NaOH + NH_3. \quad (6)$$

Im ersten Falle, wo der Salpeter in Nitrit übergeht, thut er nur ein Viertel, im zweiten Falle, wo er in Stickstoff übergeht, nur fünf Achtel der Wirkung des dritten Falles, wo aus ihm Ammoniak entsteht. Welche dieser drei Reactionen eintritt, hängt von den Umständen, z. B. der Concentration und der Temperatur ab. Sicherlich muß man dahin streben, möglichst die Reaction (6) herbeizuführen, bei der der Salpeter am besten ausgenutzt und zugleich in eine Form übergeführt wird, in der die Gewinnung des Stickstoffs in der nützlichen Form des Ammoniaks nicht ausgeschlossen scheint (was auch wirklich hier und da durchgeführt wird).

Es ist selbstverständlich, daß die Oxydation keinesfalls sofort von Na_2S zu Na_2SO_4 fortschreitet und daß Mittelstadien auftreten werden. Muspratt stellte dafür Gleichungen auf, die aber augenscheinlich rein theoretisch construirt waren, und überdies nicht arithmetisch stimmen, also hier nicht weiter berücksichtigt werden sollen.

Nach Pauli wird, so lange der Siedepunkt der Laugen 138 bis 143° nicht übersteigt, das Schwefelnatrium ruhig zu Sulfat oxydirt, und dabei Natriumnitrit gebildet; erst bei 155° wird Ammoniak mit lebhaftem Aufbrausen und in großer Menge entwickelt; wenn der Siedepunkt über 155 steigt, so hört die Entwickelung von Ammoniak wieder auf, und eine stürmische Entwickelung von Stickstoff tritt dafür ein. Ein Theil des Ammoniaks wird auch durch die Zersetzung der Cyanverbindungen geliefert. Nach Pauli träte also einfach anfangs die Gleichung (4), dann (6) und über 155° (5) in Wirkung. Diese Zeitfolge ist richtig, aber, wie wie wir sehen werden, geht die Ammoniakbildung weit über 155° hinaus, und andererseits fängt die Stickstoffbildung erst bei viel höherer Temperatur an. Auch wird im ersten und zweiten Stadium wesentlich nicht Sulfat, sondern Sulfit gebildet, und im dritten Stadium ist gar kein Sulfid mehr vorhanden, so daß nur Sulfit in Sulfat überzugehen hat, was auch die für die Schmelzhitze wenig wahrscheinliche Hineinziehung von viel Wasser unnütz macht, wie sie von Pauli's dritter Gleichung, also (6), erfordert wird, während die nach Smith's und meinen Versuchen wirklich auftretende Gleichung:

$$5\,Na_2SO_3 + 2\,NaNO_3 + H_2O = 5\,Na_2SO_4 + 2\,NaOH + 2\,N \quad (7)$$

nur ein Viertel des von Pauli beanspruchten Wassers enthält. Auch sagt Pauli nicht, was aus dem nach seiner ersten Gleichung gebildeten Nitrit wird.

Davis dagegen behauptet, daß schon unter 138° Ammoniak entwickelt und wenig Sulfit gebildet werde (soll wohl Nitrit heißen). Nach ihm wären die drei Stadien der Oxydation folgende:

$$2\,Na_2S + NaNO_3 + 3\,H_2O = Na_2S_2O_3 + 3\,NaOH + NH_3, \quad (8)$$
$$2\,Na_2S_2O_3 + 3\,NaOH + NaNO_3 = 4\,Na_2SO_3 + NH_3, \quad (9)$$
$$5\,Na_2SO_3 + 2\,NaNO_3 + H_2O = 5\,Na_2SO_4 + 2\,NaOH + N_2. \quad (10)$$

Die erste Reaction finde bei oder unter 138° statt und das gebildete Thiosulfat bleibe größtentheils in der Flüssigkeit. Die zweite Reaction trete etwas unter oder über 152° ein; das entstehende Natriumsulfit steige in die Höhe und zeige sich als weißer Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Der Zeitpunkt des Eintretens der dritten Reaction sei nicht mit Bestimmtheit festzustellen; doch

höre gewöhnlich um 182° die Entwickelung des Ammoniaks auf und Stickstoff erscheine an dessen Stelle. Alle diese Reactionen können nur bei Ueberschuß von Salpeter eintreten, also nicht in den Laugenpfannen, sondern erst später in dem Schmelzkessel. Aber selbst ohne Zusatz von Salpeter bilde sich um 160° schon Sulfit, vermuthlich durch die Einwirkung der Luft auf das Thiosulfat, nach folgender Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH + O_2 = 2\,Na_2SO_3 + H_2O. \qquad (11)$$

Die Annahmen von Davis weichen von der Wirklichkeit noch erheblich mehr als diejenigen von Pauli ab. Nur seine dritte Gleichung (10) ist richtig, und auch diese nur theilweise, da sie von der stets eintretenden intermediären Bildung von Nitrit keine Rechenschaft giebt. Ganz falsch aber sind (8) und (9). Unter 138° wird weder Ammoniak gebildet, noch geht das Sulfid durch Nitrat (oder Nitrit) in Thiosulfat über, wie dies allerdings ja durch Luft bewirkt wird; umgekehrt spaltet sich nach unseren Versuchen das Thiosulfat selbst bei Ueberschuß von Salpeter in Sulfid und Sulfit. Daher ist die Gleichung (8), in der nur Thiosulfat eingeführt ist, nothwendigerweise falsch, und gilt auch nicht einmal für das anderweitig durch Luft gebildete Thiosulfat, weil dieses erst weit über 152°, wenn es selbst schon wieder nach (2) gespalten ist, Ammoniak liefern kann. Die Grundirrthümer von Davis sind also erstens, daß nach ihm der Salpeter nicht in Nitrit, sondern gleich in Ammoniak übergehen soll, zweitens, daß das Schwefelnatrium durch Salpeter zu Thiosulfat oxydirt werde.

Parnell's Versuche und Erklärungen können, wie ich a. a. O. S. 316 nachgewiesen habe, gar nicht ernsthaft genommen werden. Nach ihm entwickelt sich aus dem Salpeter mit Schwefelnatrium ꝛc. selbst bei 288° keine Spur von Ammoniak; als Ueberträger des Sauerstoffs solle (rein hypothetisch) Rhodannatrium wirken, und Ammoniak solle nur aus Cyan, nicht aus dem Salpeter entstehen! Ferner solle beim Kochen von Aetzlauge mit Salpeter und Eisen überhaupt gar kein Ammoniak entwickelt werden, während, wie die von mir mit Smith und später mit Nötzli angestellten Versuche zeigen, schon nach einer halben Stunde 93½ Proc. des Salpeters in Ammoniak übergegangen sind!

Da im Großen stets in eisernen Gefäßen gearbeitet wird, so wurde in unseren eigenen Versuchen, 46 an der Zahl, stets hierauf Rücksicht genommen, indem außer den nur in Glas und Porcellan angestellten Versuchen auch ebenso viele andere angestellt wurden, bei denen eine ebenso große Oberfläche von Eisen (theils in Form von Schmiedeisen, theils in der von Gußeisen), als es im Großen für ein gleiches Volum der Lauge in Frage kommen wird, verwendet wurde. Unsere (im Original ausführlich beschriebenen) Versuche führten zu folgenden Schlüssen:

I. Wirkung von überschüssigem Salpeter auf Schwefelnatrium.

a) Versuche ohne Eisen.

1. Bei Gegenwart von überschüssigem Salpeter, Abwesenheit von Eisen und möglichstem Luftabschluß tritt unter 138° gar keine Oxydation von Schwefelnatrium ein.

2. Oberhalb 138° beginnt eine langsame Oxydation von Schwefelnatrium, zunächst zu Sulfit, mit Reduction des Nitrats zu Nitrit. Ammoniak entsteht zunächst nicht. Später tritt auch Sulfat auf, aber immer noch kein Ammoniak bis ca. 170°.

3. Von dieser Temperatur ab, namentlich von 180° an, wird die Oxydation energischer; es entsteht mehr Sulfat, und bei 187° findet sich alles Sulfit vollständig in Sulfat verwandelt, außerdem aber auch eine Menge desselben direct aus Schwefelnatrium entstanden. Ob in den früheren Stadien das Sulfat auch direct aus Na_2S, oder nur indirect aus Na_2SO_3 entsteht, ist nicht zu entscheiden

4. Bei ca. 190° ist die Reaction beendigt, indem weder Na_2S, noch Na_2SO_3 mehr vorgefunden werden.

5. Eine Bildung von Thiosulfat (unterschwefligsaurem Salz) durch Einwirkung des Salpeters auf Schwefelnatrium war durchaus nicht zu constatiren.

6. Der Salpeter wird unter diesen Umständen fast ganz zu Nitrit reducirt ($98\frac{1}{2}$ Proc.). Ammoniak wird nur in höchst unbedeutenden Mengen, im Ganzen $1\frac{1}{2}$ Proc. des Salpeters, und selbst spurenweise erst von 170° ab gebildet. Stickstoff wird wenig oder gar keiner gebildet; die Analysenmethoden gestatten keine genaue Bestimmung so minimaler Mengen.

Man kann die stattgefundenen Reactionen folgendermaßen versinnlichen:

Temperatur.

138 bis 155° $Na_2S + 3\,NaNO_3 = Na_2SO_3 + 3\,NaNO_2$. (12)

155 bis 180° $\begin{cases} Na_2S + 3\,NaNO_3 = Na_2SO_3 + 3\,NaNO_2, \\ Na_2SO_3 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + NaNO_2. \end{cases}$ (13)

180 bis 192° $\begin{cases} Na_2SO_3 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + NaNO_2, \\ Na_2S + 4\,NaNO_3 = Na_2SO_4 + 4\,NaNO_2, \\ Na_2S + NaNO_3 = Na_2SO_4 + NH_3 + NaOH + 2\,H_2O. \end{cases}$ (14)

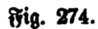
In Fig. 274 ist der Fortgang dieser Reactionen durch Curven deutlich versinnlicht, aus denen man den Zustand bei jeder Temperatur deutlich ersehen kann.

b) In Gegenwart von Eisen.

1. In Gegenwart von Eisen treten die Reactionen früher ein; bei 138° ist schon 30 Proc. des Schwefels oxydirt. Bei 163° ist die Oxydation beendigt. Die Hauptoxydation des Sulfits zu Sulfat tritt etwa zu derselben Zeit wie früher ein.

2. Zuerst bildet sich schwefligsaures, erst später schwefelsaures Salz, wie in Versuch 7. Thiosulfat wird wenig oder gar keines gebildet (vergl. oben).

3. Ammoniak entsteht in viel größerer Menge als bei Versuch 7, theils durch die Wirkung von Eisen auf Salpeter, theils dadurch, daß dessen Wirkung auf Schwefelnatrium gesteigert wird. Jedoch selbst unter diesen Umständen geht der meiste Salpeter (89 Proc.) in Nitrit, und nur ca. 10 Proc. desselben in NH_3 und N über. Von N wird höchstens halb so viel als von NH_3 gebildet, doch ist eine genaue Bestimmung aus den oben angeführten Gründen nicht möglich.


Fig. 274.

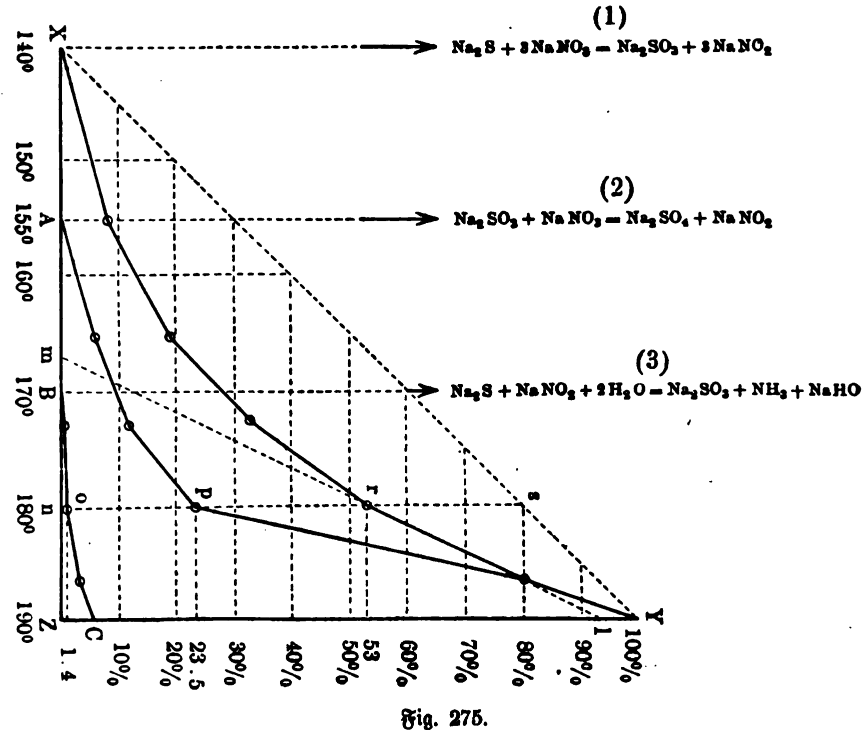
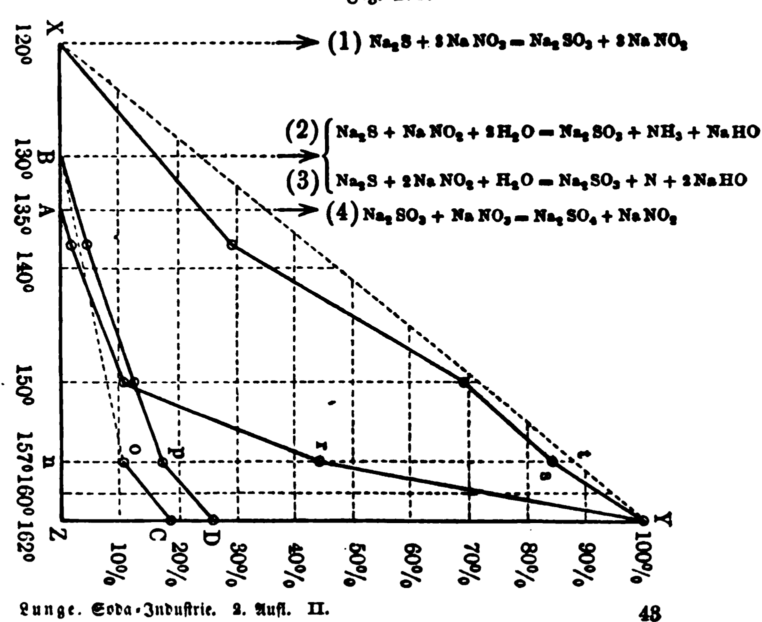

(1)
$Na_2S + 3NaNO_3 = Na_2SO_3 + 3NaNO_2$
(2)
$Na_2SO_3 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + NaNO_2$
(3)
$Na_2S + NaNO_2 + 2H_2O = Na_2SO_3 + NH_3 + NaHO$
X
A
m
B
o
n
Z
C
p
r
s
Y
140°
150°
155°
160°
170°
180°
190°
1.4
10%
20%
23.5
30%
40%
50%
53
60%
70%
80%
90%
1
100%

Fig. 275.


(1) $Na_2S + 3NaNO_3 = Na_2SO_3 + 3NaNO_2$
(2) $Na_2S + NaNO_2 + 2H_2O = Na_2SO_3 + NH_3 + NaHO$
(3) $Na_2S + 2NaNO_2 + H_2O = Na_2SO_3 + N + 2NaHO$
(4) $Na_2SO_3 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + NaNO_2$
X
B
A
n
Z
C
D
o
p
r
s
t
Y
120°
130°
135°
140°
150°
157°
160°
162°
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
100%

4. Zwischen Schmiedeisen und Gußeisen ist kein großer Unterschied in der Wirkung zu bemerken. Es tritt ein nicht zu vernachlässigender Verlust von Salpeter und Eisen durch gegenseitige Wirkung derselben ein.

Man kann die wesentlichsten Vorgänge durch die Curven Fig. 275 (a. v. S.) und folgende Gleichungen versinnlichen:

Temperatur

Unter 138°
$$\begin{cases} Na_2S + 3\,NaNO_3 = Na_2SO_3 + 3\,NaNO_2, \\ 4\,Na_2S + 3\,NaNO_3 + 6\,H_2O \\ \quad = 4\,Na_2SO_3 + 3\,NH_3 + 3\,NaOH. \end{cases} \quad (15)$$

138 bis 150°
$$\begin{cases} Na_2S + 3\,NaNO_3 = Na_2SO_3 + 3\,NaNO_2, \\ 4\,Na_2S + 3\,NaNO_3 + 6\,H_2O \\ \quad = 4\,Na_2SO_3 + 3\,NH_3 + 3\,NaOH, \\ 5\,Na_2S + 6\,NaNO_3 + 3\,H_2O \\ \quad = 5\,Na_2SO_3 + 6\,N + 6\,NaOH, \\ Na_2SO_3 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + NaNO_2 \text{ ꝛc.} \end{cases} \quad (16)$$

150 bis 163,5°
$$\begin{cases} Na_2S + 4\,NaNO_3 = Na_2SO_4 + 4\,NaNO_2, \\ Na_2S + NaNO_3 + 2\,H_2O \\ \quad = Na_2SO_4 + NH_3 + NaOH, \\ Na_2SO_3 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + NaNO_2 \text{ ꝛc.} \end{cases} \quad (17)$$

II. Wirkung von eben hinreichenden Mengen von Oxydationsmitteln auf die oxydirbaren Schwefelverbindungen in Aetzlauge.

a) Nitrit und Schwefelnatrium.

Es hatte sich herausgestellt, daß überschüssiger Salpeter das Na_2S leicht und schnell zu Sulfat oxydirt, wobei er selbst größtentheils in Nitrit übergeht. Was aber wird aus diesem? Ferner, wie steht es, wenn man, wie im Großen, mit dem Salpeter spart? Und woher kommt es, daß erfahrungsgemäß im Großen die Wirkung des Salpeters erst bei viel höheren als den oben von uns gefundenen Temperaturen beendigt ist? Da das Nitrat immer zunächst in Nitrit übergeht, so wurde zunächst die Wirkung des letzteren studirt, und zwar zuerst auf Schwefelnatrium und Natronlauge.

Die Versuche wurden theils in einem Glaskolben (um das gebildete Ammoniak bestimmen zu können), theils in offenenen Schalen, ferner theils ohne, theils mit Zusatz von Eisen gemacht.

Obwohl in der offenen Schale genug Nitrit zugesetzt worden war, um alles Na_2S in Na_2SO_4 mit Bildung von NH_3 zu verwandeln (denn $3\,Na_2S + 4\,NaNO_2 + 8\,H_2O = 3\,Na_2SO_4 + 4\,NaOH + 4\,NH_3$), so geschah dies doch nicht; es wurde vielmehr nur sehr wenig Sulfat gebildet, aller Wahrscheinlichkeit nach durch Wirkung der Luft. Demnach scheint bei den Versuchstemperaturen (d. h. bis über 300°) Nitrit auf schwefligsaures Salz wenig oder gar keine Einwirkung zu haben. Das Nitrit muß direct in NH_3 übergehen, denn da, wo das $NaNO_2$ gleich anfangs zugesetzt, aber kein Eisen vorhanden war, begann

die Entwickelung des NH_3 bei 210°, und da, wo man das $NaNO_2$ bei 210° zusetzte, begann die Entwickelung des NH_3 sofort.

In dem Glasballon, wo man das Ammoniak bestimmen konnte, wurde nicht viel mehr zugesetzt, als daß Na_2S sich in Na_2SO_3 verwandeln konnte ($Na_2S + NaNO_2 + 2H_2O = Na_2SO_3 + NaOH + NH_3$), da eine Bildung von Na_2SO_4 doch nicht zu erwarten stand. Wäre nur NH_3 gebildet worden, so hätten die überschüssigen 12 bis 14 Proc. NaN_2O, dagegen kein Na_2S übrig bleiben müssen. Beides traf nicht zu; es muß also N entstanden sein, und dies erhellt auch daraus, daß das gebildete NH_3 nur für 75 bis 86 Proc. des Schwefels ausreichte. Die NH_3-Bildung trat erst kurz vor 200° ein; der N kann nicht früher entstanden sein, denn als absichtlich das Nitrat erst bei 210° zugesetzt war, entstand noch weniger Ammoniak als bei den anderen Versuchen. Die Stickstoffbildung muß demnach nicht vor der Ammoniakbildung, sondern bei gleicher oder höherer Temperatur stattfinden. Das Verhältniß des N zum NH_3 variirte zwischen 1 : 3 und 1 : 6.

Die Anwesenheit von Eisen ändert die Umstände bedeutend; allerdings beeinflußt sie weniger das Endresultat, als die Beginn- und Endstadien der Reactionen, welche dadurch auf bedeutend niedrigere Temperaturen verlegt werden; die Ammoniakentwickelung beginnt hier schon bei 140°, und bei 200°, wo die Reaction ohne Eisen kaum begonnen hat, ist schon drei Viertel des Sulfids, ja schon bei 155° ein Drittel desselben zu Sulfit oxydirt. Ein Theil des Nitrits wird hier durch das Eisen zerstört, das dadurch und durch das Schwefelnatrium sehr merklich angegriffen wurde.

Mithin steht es fest, daß salpetrigsaures Natron unter 360° das Schwefelnatrium nur bis zu Sulfit oxydirt, wobei größtentheils NH_3, aber auch etwas freier Stickstoff entsteht. In eisernen Gefäßen beginnt und endigt die Reaction viel früher als in solchen von Glas oder Porcellan; hier tritt ein merklicher Verlust an Nitrit und Eisen durch gegenseitige Reaction ein. Also Hauptreaction:

$$Na_2S + NaNO_2 + 2H_2O = Na_2SO_3 + NaOH + NH_3. \quad (18)$$

Nebenreaction:

$$Na_2S + 2NaNO_2 + H_2O = Na_2SO_3 + 2NaOH + 2N. \quad (19)$$

b) Nitrit und Sulfit.

Da es sich bei II gezeigt hatte, daß Nitrit auf Sulfit unter 360° nicht einwirkt, so wurde eine Aetzlauge mit einem Gemenge von 2 Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. $NaNO_2$ versetzt und in einem Glasballon, ohne Eisen, zunächst bis 350° eingekocht, wobei in der That gar kein NH_3 entwich und überhaupt keine Reaction eintrat. Dann wurde weit über 360°, bis zum Erweichen des Glases erhitzt, und fanden sich nun 20 Proc. des Sulfits zu Sulfat oxydirt, wovon 15 Proc. unter Bildung von N, 5 Proc. unter der von NH_3. Als nun der Versuch mehrmals bei Gegenwart von Eisen wiederholt wurde, zeigte sich der beschleunigende Einfluß desselben höchst auffallend. Schon bei 360°, wo vorhin die Wirkung gleich Null war, zeigte sich eine ziemlich bedeutende Reaction, und bei Steigerung der

Temperatur kam man bis auf eine Oxydation von 98 Proc. des Sulfits durch Nitrit zu Sulfat; und zwar wurden nur 3 bis 4 Proc. des Nitrits zu Ammoniak, der ganze Rest zu Stickstoff reducirt. Gerade bei diesen hohen Temperaturen entsteht also in Gegenwart von Eisen fast nur Stickstoff, kein Ammoniak, also wesentlich:

$$3\,Na_2SO_3 + 2\,NaNO_2 + H_2O = 3\,Na_2SO_4 + 2\,NaOH + 2\,N. \quad (20)$$

c) Nitrit und Thiosulfat.

Wir haben schon oben gesehen, daß beim Erhitzen von Thiosulfat mit Aetzlauge nur Sulfid und Sulfit entsteht (Gleichung 2). Als der Versuch mit Zusatz von Nitrit im Glaskolben wiederholt wurde, zeigte es sich, daß die Wirkung des Nitrits auf Thiosulfat bei höheren Temperaturen in der That identisch mit derjenigen auf ein Gemenge von Sulfid und Sulfit ist. Dasselbe zeigte sich bei Versuchen in Gegenwart von Eisen. Wie zu erwarten, treten die Reactionen viel langsamer ein und wird das Eisen viel weniger angegriffen, als bei Sulfid allein, da sich ja das Thiosulfat erst allmälig spaltet.

d) Wirkung von (eben zureichendem) Nitrat auf Schwefelnatrium.

Nunmehr wurde auch die directe Wirkung des Salpeters in eben zureichender Menge probirt, zunächst auf Schwefelnatrium. Die Versuche zeigten, daß der Salpeter stets zuerst in Nitrit übergeht, welches dann noch vorhandenes Sulfid unter Bildung von Ammoniak oxydiren kann, aber nur bis zu Sulfit. Die Gegenwart von Eisen beschleunigt die Reaction, ohne ihren Charakter zu ändern. Einige wenige der beobachteten Einzelheiten sind folgende. Die Wirkung fängt bei 138 bis 140° an. Wenn aber auch genügend Salpeter da ist, um alles Na_2S unter Bildung von NH_3 zu Na_2SO_4 zu oxydiren, so entsteht doch bis 240° fast nur Nitrit und Sulfit. Auch wenn der Salpeter erst bei 180° zugesetzt wurde, entsteht erst bei 220° NH_3; als man den Salpeter erst bei 215° zusetzte, fing die Ammoniakbildung erst bei 240° an. Augenscheinlich war also immer zuerst Nitrit entstanden. Bei 290 bis 300° hörte die Entwickelung von NH_3 auf. Wenn man, anfangend von 200°, den Salpeter immer nur in ganz kleinen Portionen zusetzt, nämlich immer, nachdem die NH_3-Entwickelung aufgehört hat, so ist das Resultat sehr günstig. Jede kleine Menge von Nitrat wird erst zu Nitrit, dann zu NH_3 reducirt, wobei das Sulfid zum Theil in Sulfit übergeht, das von dem Nitrat weiter zu Sulfat oxydirt wird, unter Bildung von Nitrit, welches von neuem Sulfid zu Sulfit oxydirt und dabei schließlich in NH_3 übergeht. Durch den allmäligen Zusatz von Salpeter in kleinen Portionen werden also die Reactionen begünstigt, welche bei niedrigeren Temperaturen vor sich gehen, und dadurch mehr NH_3 gebildet, während bei sofortigem Zusatze alles Salpeters bald nur Nitrit vorhanden ist, das erst bei sehr hoher Temperatur auf Sulfit einwirkt und dabei weit mehr N als NH_3 bildet — ein für die Praxis

sehr beachtenswerthes Resultat, weil bei N-bildung fast doppelt so viel Salpeter wie bei NH_3-bildung consumirt wird.

Ein Versuch zeigte, daß das Eisen schon bedeutend durch das Na_2S angegriffen war, ehe der Salpeter zugesetzt wurde.

Die Reactionen sind also im Wesentlichen:

$$Na_2S + 3\,NaNO_3 = Na_2SO_3 + 3\,NaNO_2 \qquad (21)$$

und darauf folgend wieder

$$Na_2S + NaNO_2 + 2\,H_2O = Na_2SO_3 + NaOH + NH_2 \text{ und} \qquad (22)$$

$$3\,Na_2SO_3 + 2\,NaNO_2 + H_2O = 3\,Na_2SO_4 + 2\,NaOH + 2\,N. \qquad (23)$$

e) Eben zureichender Salpeter und Sulfit.

Die Versuche führten zu folgenden Schlüssen: Salpetersaures Salz oxydirt schwefligsaures zu schwefelsaurem schon bei niedriger Temperatur, wenn genügend vorhanden ist, um den Salpeter in Nitrit zu verwandeln. Ist weniger Salpeter vorhanden, so bleibt zunächst Sulfit neben Nitrit; dann tritt auch eine Wirkung des gebildeten Nitrits auf das noch übrige Sulfit ein, aber erst bei viel höherer Temperatur, und dann ganz wesentlich unter Bildung von Stickstoff, nicht Ammoniak. Eisen beschleunigt die Reaction, aber ändert sie nicht. Also Reactionen für hohe Temperatur und nicht überschüssigen Salpeter: hauptsächlich

$$5\,Na_2SO_3 + 2\,NaNO_3 + H_2O = 5\,Na_2SO_4 + 2\,NaOH + 2\,N, \qquad (24)$$

daneben

$$4\,Na_2SO_3 + NaNO_3 + 2\,H_2O = 4\,Na_2SO_3 + NaOH + NH_3. \qquad (25)$$

f) Nitrat und Thiosulfat.

Bei 140° konnte man Bildung von Na_2S nachweisen, trotz des Nitrats. Wenn kein Eisen vorhanden war, so trat bei 200° nur Nitrit, noch kein NH_3 auf, das sich erst bei 230° zeigte und bis 285° oder selbst bis 340° entwich. Bei 280° war die Lösung nicht mehr gelb (von Na_2S); bei 340° war weder Na_2S noch $Na_2S_2O_3$ vorhanden, dagegen viel Na_2SO_3, wenig Na_2SO_4 und etwas KNO_2. Alles stimmt wieder zu der Annahme, daß bei hoher Temperatur das Thiosulfat sich wie ein Gemenge von Sulfid und Sulfit verhält. Bei Gegenwart von Eisen entsteht schon bei 120° Na_2S, das noch bei 360° nicht ganz verschwunden ist; die Ammoniakbildung beginnt schon bei 200°. Der Eisenverlust im Verhältniß zum Schwefel ist nur gering.

Versuche mit Gemischen von Sulfid und Thiosulfat bestätigten nur die früheren und boten nichts Neues.

Allgemeine Schlüsse über den Gang der Oxydation der Schwefelverbindungen in Gegenwart von überschüssigem Aetznatron.

Das Schwefelnatrium geht in den kaustischen Laugen durch den Luftsauerstoff nur in Thiosulfat über. In mit Rauchgas oder Luft behandelten Laugen wird also das Na_2S zunächst verschwinden, aber von 140° an wieder erscheinen, indem es von Neuem durch Zerfall des Thiosulfats in Sulfid und Sulfit entsteht. Man könnte nun das Na_2S durch Einblasen von Luft immer wieder in Thiosulfat und dieses somit schließlich ganz in Sulfit überführen, aber unter 360° würde dies sehr lange dauern. Das Sulfit selbst geht durch Einwirkung der Luft in Sulfat über, aber anfangs sehr langsam, schneller erst bei steigender Temperatur, am besten also durch Einblasen von Luft bei Rothgluth. Das Thiosulfat greift an sich das Eisen nicht an, und wirkt auf dieses erst dann, wenn aus ihm Sulfid entsteht.

Die Vorgänge bei der Einwirkung von Salpeter auf schwefelhaltige Aetznatronlaugen sind folgende. Die Einwirkung beginnt schon unter 140°, wobei der Salpeter unter allen Umständen zuerst in Nitrit übergeht. Da in der Praxis nie mehr Salpeter als nöthig angewendet wird, so wird er sehr schnell verschwunden sein und wir haben es dann nur noch mit Nitrit zu thun. Dieses vermag an sich das noch vorhandene Na_2S in den früheren Stadien der Concentration nur bis zu Sulfit zu oxydiren; selbst ein großer Ueberschuß von Nitrit vermag das Sulfit bei Temperaturen bis nahe an 360° nicht zu Sulfat zu oxydiren; dies tritt erst bei noch höherer Temperatur, also beim eigentlichen Schmelzen, ein. Thiosulfat entsteht aus dem Schwefelnatrium durch Einwirkung des Salpeters oder Nitrits ganz entschieden nicht; alle hierher gehörigen Analysen beweisen dies. Das sonst vorhandene, früher durch Luft gebildete, Thiosulfat ist verhältnißmäßig sehr beständig; es verändert sich erst bei verhältnißmäßig hohen Temperaturen, indem es in Schwefelnatrium und Natriumsulfit übergeht, von denen das erstere nun wieder durch Nitrat oder Nitrit zu Sulfit oxydirt wird. Sulfat entsteht auch hier, wenn nicht viel Salpeter im Ueberschuß ist, in erheblichem Maße erst bei über 360°.

Was wird nun aus dem Salpeter? Zunächst, wie wir gesehen haben, Nitrit; dieses selbst aber geht in Gegenwart von oxydirbarem Schwefel zunächst in Ammoniak über, und zwar in Eisengefäßen schon bei 140° oder darunter. In Bezug auf den Gesammteffect können wir also, wenn nicht mehr Salpeter als ausreichend zugesetzt wird, von der Nitritbildung überhaupt absehen. Neben der Ammoniakbildung, die man noch über 300° verfolgen kann, die aber um 180° am stärksten ist, tritt oberhalb dieser Temperatur auch die Bildung von Stickstoff ein, nimmt aber, so lange noch Schwefelnatrium vorhanden ist, also bei verhältnißmäßig niedrigeren Temperaturen, keine großen Dimensionen an. Die Stickstoffbildung nimmt aber oberhalb 300° überhand und scheint später allein einzutreten. Man wird also die beste Ausnutzung des Salpeters erreichen, wenn derselbe bei niedrigeren Temperaturen wirken kann. Im Allgemeinen kann man sagen: so lange noch Schwefelnatrium zu Sulfit zu

oxydiren ist, wird NH_3 entwickelt; wenn aber Sulfit zu Sulfat oxydirt wird, ist die Stickstoffbildung überwiegend. — Dies gilt freilich nur, wenn kein Ueberschuß von Salpeter vorhanden ist; im letzteren Falle entsteht auch bei den höchsten Temperaturen Nitrit und bleibt bei diesen bestehen; aber dieser Fall sollte bei rationeller Fabrikation gar nicht eintreten.

Wir werden nun aus Obigem folgende Regeln als die günstigsten für den Fabrikbetrieb ableiten können, für den Fall, wo man das Schwefelnatrium nicht durch Metalloxyde entfernen will (S. 532 u. 655).

Man oxydire zunächst alles Schwefelnatrium durch Luftsauerstoff zu Thiosulfat. Selbst wenn dies nicht billiger zu stehen käme, als Salpeter, so hätte man den Vortheil davon, daß das Eisen der Gefäße dabei weniger angegriffen wird. Das Thiosulfat oxydirt sich durch Luft erst bei höherer Temperatur und nur langsam, indem es erst in Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron zerfällt. Man beschleunigt daher seine Oxydation, indem man Salpeter zusetzt. Es nützt nichts, dies bei Temperaturen zu thun, bei denen das Thiosulfat noch nicht zerfallen ist; eine praktische Regel wäre die, mit dem Salpeterzusatze anzufangen, sobald bei Erhöhung der Temperatur von Neuem eine Reaction auf Na_2S eintritt, und dann allmälig kleine Portionen zuzusetzen; dadurch vermeidet man, den Salpeter zu lange in Berührung mit Eisen zu lassen, wodurch der Verlust an ersterem und die Abnutzung der Gefäße verringert wird; auch scheint dies sonst Vortheile darzubieten. Mit dem Salpeterzusatz hört man aber auf, sobald weder Na_2S, noch Thiosulfat mehr vorhanden ist, was bei etwa 300 bis 360° eintreten wird. Unter diesen Umständen wird die günstigste Wirkung, nämlich die Bildung von Ammoniak als Hauptreaction, erzielt werden.

Es ist nicht nur der Theorie nach möglich, das entstehende Ammoniak zu gewinnen, sondern es wird wenigstens in einer großen Fabrik auch wirklich ausgeführt; mit was für finanziellen Resultaten, ist mir nicht bekannt.

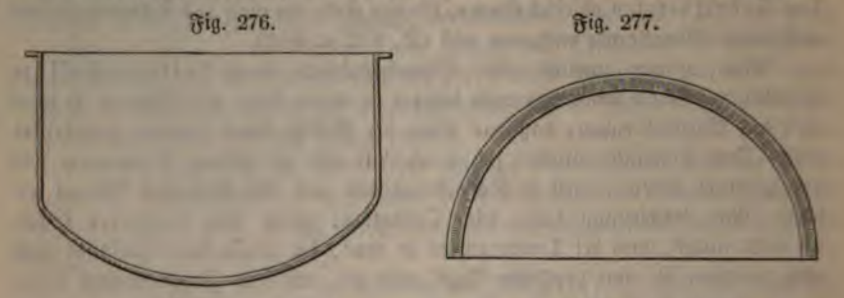
Man hat nun allen Schwefel wenigstens als Sulfit, ein wenig auch schon als Sulfat. Schon durch Ausschöpfen der Salze wird man einen Theil des Sulfits neben dem Sulfat entfernen können; die Hauptmenge wird man beim Schmelzen oxydiren müssen, entweder durch Salpeter, der jetzt meist in Stickstoff übergehen würde, oder durch Einblasen eines Luftstromes. Welches von diesen beiden Mitteln in diesem Stadium das beste ist, hängt von verschiedenen Umständen ab und wird bald so, bald so entschieden. Nach meinen Informationen ist man an mehreren Orten gerade bei der Fabrikation von höchstgrädiger kaustischer Soda von dem Einblasen von Luft in die Schmelzkessel zurückgekommen und beendigt alles mit Salpeter (vgl. S. 686), und dies wird man um so eher thun, wenn man gleich anfangs das Schwefelnatrium durch Metalloxyde entfernt, also keine erheblichen Mengen von Thiosulfat gebildet hatte.

Das Fertigmachen in den Schmelzkesseln.

Die Kessel, in denen die kaustische Soda fertig geschmolzen wird (finishing pots), werden in ziemlich verschiedenen Formen angewendet, und zwar v
bis 2,85 m oberem Durchmesser und 1,22 bis 1,65 m Tiefe. Meist

man sie etwa 2,77 m weit und 1,65 m tief, wo sie dann 10 Tonnen kaustische Soda halten; neuerdings werden aber auch viel größere, bis 20 Tonnen haltende Schmelzkessel angewendet. Die Metallstärke am Boden wechselt von 50 (bei kleineren) bis 76 mm (bei größeren). Es kommt viel darauf an, eine richtige Mischung von Gußeisensorten zu finden, welche der chemischen Einwirkung am besten widersteht, und auch bei dem Formen und Gießen muß man mit größter

Fig. 276. Fig. 277.



Umsicht verfahren. Factisch gießen für ganz England nur zwei Firmen diese Kessel, R. Daglish u. Comp. in St. Helens und die Widnes Foundry Company in Widnes. Man kann heute auch aus deutschen Gießereien sehr gute Schmelzkessel bekommen. Die Figuren 276 bis 281 zeigen drei der gebräuchlichsten Formen der Kessel im Maßstabe von 1 : 48.

Fig. 278.

Fig. 279.

Ein gut fabricirter und zweckmäßig eingemauerter Kessel dauert mindestens zehn Monate, aber im günstigsten Falle bis zwei Jahre, und macht 600 bis 700 Tonnen kaustische Soda, freilich nur, wenn man nicht verabsäumt, ihn alle drei Monate etwas zu drehen, so daß dem Feuer frische Stellen ausgesetzt werden. Die Kessel gehen gewöhnlich dadurch zu Grunde, daß eine bestimmte Stelle zu sehr ausgebrannt wird und sich daselbst ein Loch oder Sprung bildet, gewöhnlich 30 bis 60 cm über der tiefsten Stelle. Die Abnutzung zeigt sich nie gleichartig, sondern in Flecken oder Narben von 6 bis 12 mm Tiefe. Poröser Guß hält viel weniger aus, oft nur 300 Tonnen Aetznatron.

Brunck und Gräbe beobachteten, daß in einem stellenweise bis auf Fingerdicke abgenutzten Schmelzkessel das Metall in eine zerreibliche Masse verwandelt war, von dunkelblau-violetter Farbe und krystallinischer Textur, enthaltend 88 Proc. Fe_2O_3, 1,6 Proc. Mn_2O_3 und 10,2 Proc. H_2O, also = Fe_2O_3, H_2O (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 725).

Pauli (Polyt. Journ. **161**, 129) hatte den beim Schmelzen des Aetznatrons auftretenden Graphit (s. u.) von Zerstörung der Ferrocyanverbindungen hergeleitet. Thalheim (Chem. Ind. 1880, S. 52) hat jedoch nachgewiesen, daß aus diesen kein Graphit entsteht und daß der Graphit aus dem beim Schmelzen in Lösung gehenden Gußeisen herstammt.

Ueber die Wirkung von gelöstem und geschmolzenem Aetznatron auf Gußeisen, Schmiedeisen u. s. w. sind, wie schon S. 657 erwähnt, Versuche von mir (Chem. Ind. 1886, S. 47) und von Benator (Chem.-Ztg. 1886, S. 320; Fischer's Jahresb. 1886, S. 296) angestellt worden. Ich selbst fand durchweg das Gußeisen viel weniger angreifbar als Schmiedeisen. Bei den Versuchen Benator's kamen so ungleichmäßige Resultate heraus, daß sich kaum allgemeine Schlüsse ziehen lassen außer dem, daß der Angriff der Lauge allmälig geringer wird und daß er mit der Temperatur steigt. Das Eisen geht unter Wasserstoff-Entwickelung in Lösung, zum Theil als Oxydul, das sich lange Zeit (mit grüner Farbe) darin hält, aber beim Verdünnen oder Eindampfen als braunes Sesquioxyd ausgeschieden wird.

Nach Zirmité (Chem.-Ztg. 1888, S. 355) geht beim Durchblasen von Luft durch heiße Natronlauge von 1,34 specif. Gew. viel Eisen in Lösung, vielleicht als ein Perferrat, $NaFeO_4$.

Ferner vergleiche man die oben S. 146 angeführten Aeußerungen von Föhr über die Verschiedenheit der für Sulfatpfannen und für kaustische Schmelzkessel zu verwendenden Roheisen-Mischungen.

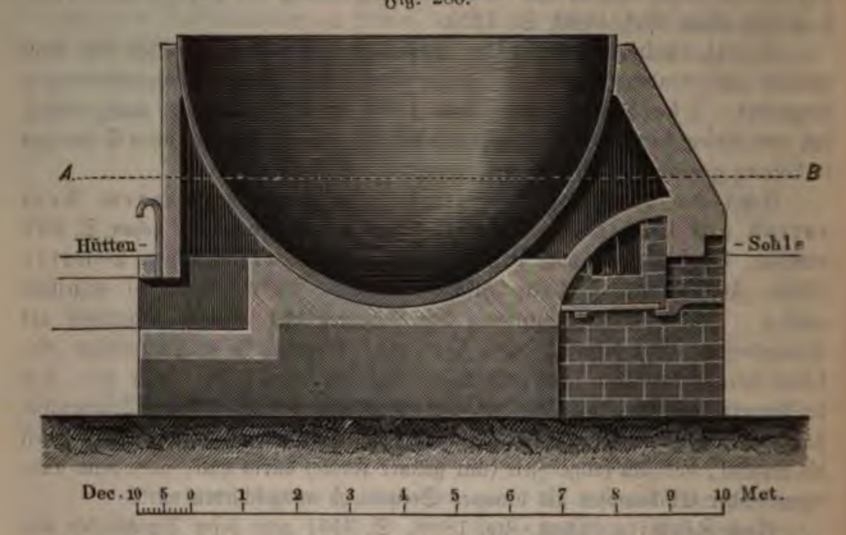
Einmauerung der Kessel.

Gegen die Stichflamme sind die Kessel fast immer durch eine Schutzmauer gesichert, welche die Flamme in zwei Theile theilt, die dann um den Kessel herumgehen und sich auf der entgegengesetzten Seite wieder vereinigen. Die Art der Einmauerung wird durch die Figuren 280 u. 281 (a. f. S.), welche eine praktisch sehr gut bewährte Construction vorstellen, ohne weitere Erläuterungen deutlich werden; nur sei noch hinzugefügt, daß die Kessel häufig mit ihrem Boden auf eine gußeiserne Platte gestellt werden, um das Umdrehen derselben zu erleichtern, zu welchem Zwecke auch an drei gleich weit entfernten Stellen Oesen an den Rand angegossen sind (s. Fig. 280). Da ein Kessel ungefähr $6^1/_2$ Tonnen Eisengewicht hat, so ist dieses Umdrehen immerhin beschwerlich, und in den besten größeren Fabriken ist deshalb ein Laufkrahn über den Kesseln angebracht, welchen man über jeden derselben bringen kann, was die Arbeit natürlich sehr erleichtert.

Man hat auch versucht, die Schmelzkessel mit Generatorgas zu heizen, hat dies aber in den mir bekannt gewordenen Fällen wegen des viel höheren Aufwandes an Brennmaterial wieder aufgeben müssen.

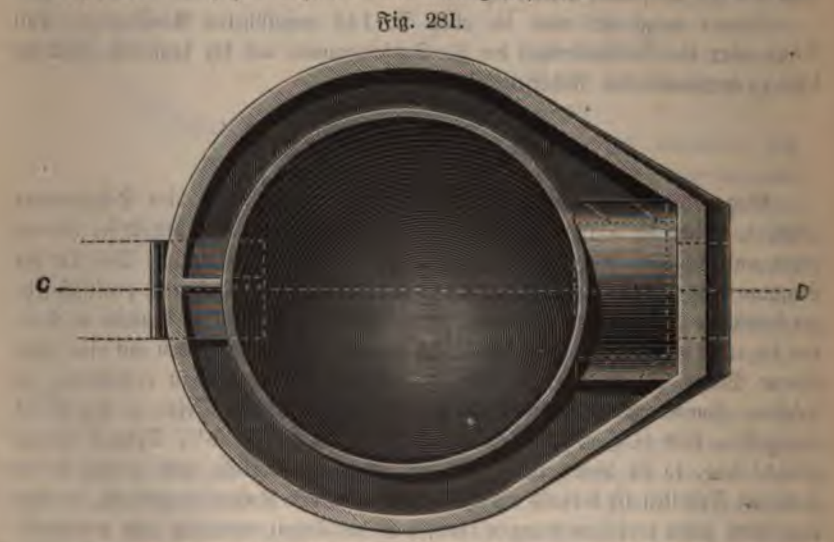
Jeder Kessel besitzt in der Regel einen Deckel von dünnem Eisenblech, welcher in manchen Fällen durch Kette, Rollen und Gegengewicht balancirt ist; derselbe wird nur im letzten Stadium des Processes aufgesetzt. Er hat eine kleine Oeff-

Fig. 280.



nung an einer Seite zur Einführung des Salpeters; zuweilen auch noch eine andere, mit einem hohen Schlot in Verbindung stehende.

Fig. 281.



Es werden manchmal drei Kessel hinter einander angewendet, von denen der eine mit starker Lauge aus den Pfannen, der zweite aus dem ersten, und der dritte aus dem zweiten aufgefüllt wird. Sehr häufig wird aber die aus den

„starken“ Bootpfannen kommende Lauge in einem und demselben Kessel fertig gemacht.

Die Kessel werden nun mit bei 138° siedender und gehörig geklärter Lauge gefüllt, sei es, daß sie von Bootpfannen hineingelaufen kommt, oder aus einem anderen Kessel übergeschöpft wird, und die Lauge wird im Sieden erhalten, bis man auf 160° kommt. Von 143° an bis 160° bildet sich ein Schaum auf der Oberfläche des Kessels, welcher zuweilen roth oder selbst schwarz aussieht; in den meisten Fabriken entfernt man ihn schon mit Hülfe von durchlöcherten Schöpfkellen, wenn man auf 60grädiges Aetznatron arbeitet; immer aber, wenn man auf 70grädiges arbeiten will. Er hat nach Davis dieselbe Zusammensetzung, ob er von mit Luft (A) oder mit Salpeter in den Pfannen (B) oxydirten Laugen stammt; beide Salze wurden für die folgenden Analysen gepreßt und getrocknet.

	A.	B.
Eisensulfid	Spur	Spur
„ oxyd	0,14	0,35
Natriumsulfit	51,41	57,12
„ thiosulfit	—	—
„ sulfat	6,83	5,38
„ chlorid	5,26	6,17
„ silicat	0,22	Spur
„ aluminat	Spur	Spur
„ carbonat	15,41	13,01
„ hydrat	20,80	17,67
	100,07	99,70

Man sehe auch S. 667 u. 668 die von mir gegebenen Analysen solcher Salze.

Diese Salze werden theils direct für die Rohsodamischung verwendet, theils erst mit schwacher Lauge gewaschen; theils auch in die „starken“ Pfannen gegeben, wo das Sulfit, Sulfat und Carbonat mit den anderen Salzen niederfallen, während das Chlorid und das Aetznatron sich auflösen.

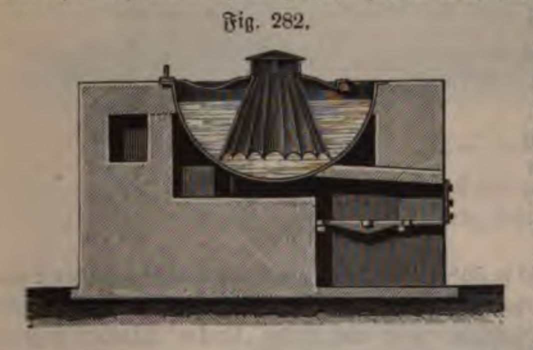
Wenn man auf 70grädiges Aetznatron arbeitet, so ist es am besten, wenn man bis 160° gekommen ist, noch einmal mit dem Feuern aufzuhören und klären zu lassen, damit sich noch mehr Salze abscheiden, deren Zusammensetzung folgende Tabelle zeigt:

Eisenoxyd	1,05
Natriumsulfit	3,60
„ thiosulfat	0,44
„ sulfat	1,15
„ chlorid	41,53
„ silicat	0,17
„ aluminat	0,54
„ carbonat	11,49
„ hydrat	19,84
Wasser (durch Differenz)	20,19
	100,00

Bisweilen macht man auch 70grädiges Aetznatron, indem man die Salze in einer einzigen Operation ausscheidet; in diesem Falle läßt man die Lauge von den Bootpfannen direct bis 160° eindampfen, läßt 24 Stunden absetzen, und schöpft dann zum Fertigmachen ab (vgl. S. 665).

Man fährt nun mit dem Kochen fort. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 180° gestiegen ist, so enthält sie schon 53 Proc. Na_2O (beinahe = 70 Proc. $NaOH$) und erstarrt beim Erkalten völlig. Sie ist jetzt dunkler und mehr zäh und syrupartig; von jetzt an zeigt sie sehr große Neigung zum Ueberſteigen, welche von den Arbeitern durch ein eigenthümliches Schlagen mit der Soggschaufel auf die Oberfläche der Flüssigkeit, das den Schaum zertheilt, niedergehalten wird. Weniger mühsam, aber verwerflich, ist der Zusatz von Oel oder Schmiere. Zuweilen kommt es vor, daß plötzlich der größte Theil des Kesselinhaltes mit explosionsähnlicher Gewalt herausgeschleudert wird, besonders wenn man frische Laugen zusetzt und die Salze nicht durch Klären ganz abgeschieden waren. Nach Payen's Précis (1877, I, 474) sollen auch in diesen Kesseln umgekehrte Trichter aus Eisenblech, unten 0,90 m, oben 0,35 m weit, mit ihrem unteren ausgezackten Rande 4 bis 5 cm vom Kesselboden entfernt, angewendet werden, um die sich unter dem Trichter bildenden Schaumblasen in dem engeren Theile des Trichters zum Platzen zu bringen und die Flüssigkeit zum Ueberlaufen in das obere Blech, das am Trichter befestigt ist, aber in den Kessel selbst, zu zwingen. Wenn die Masse zäher wird, soll dieser Trichter herausgezogen werden. In der Praxis habe ich diese Einrichtung bei Schmelzkesseln nicht gesehen, und kann nicht sagen, ob sie wirklich für diese anwendbar ist. Fig. 282 zeigt dieselbe.

Fig. 282.



Wenn die Temperatur des Kessels auf 205° angekommen ist, so hört das Kochen fast ganz auf, und sehr wenig Dampf wird ausgegeben, obwohl noch immer fast 20 Proc. Wasser vorhanden sind. Etwa bei 238° enthält die Masse fast genau 60 Grad Na_2O (= 77,5 $NaOH$); bei 243° 61 Grad Na_2O (= 78,7 Proc. $NaOH$) und bei 260° etwa 64 Grad Na_2O (= 82,6 Proc. $NaOH$).

Um dieses Stadium herum zeigt der Inhalt des Kessels fast gar keine Bewegung mehr, außer ein leichtes Aufwallen um den Rand des Kessels herum, und seine Temperatur steigt rasch über den Bereich des Quecksilberthermometers. Der jetzt noch entwickelte Dampf reißt kleine Mengen von Aetznatron mit fort, welche auf der ihm ausgesetzten Haut ein äußerst unangenehmes stechendes Gefühl erzeugen; außerdem entsteht auch hier durch die Einwirkung des Aetznatrons auf organische Substanz eine eigenthümliche, stechend riechende und wirkende Substanz, welche eine Art Rauch bildet.

Die Menge des hierbei fortgerissenen Aetznatrons ist jedoch sehr gering. Nach brieflicher Mittheilung von Mor. Honigmann hat dieser an seinen Schmelzkesseln eine Condensationsvorrichtung angebracht, bestehend aus einem 100 m langen, 500 mm weiten Rohre, mit kleineren Abzweigungen nach jedem Schmelzkessel. Bei einer täglichen Production von circa 20 Tonnen Aetznatron condensirten sich in diesem Rohre circa 4000 Liter Wasser mit einem Gesammtgehalte von 1 kg Aetznatron.

Die Oberfläche des Kessels bedeckt sich in diesem Stadium mit einem glänzenden Schaume von Graphit, während am Rande herum eine röthliche Ausscheidung von Salzen sich bildet. Die Ausscheidung des Graphits ist zuerst von Pauli beobachtet worden und rührt nach ihm von der in diesem Stadium hauptsächlich eintretenden Zerstörung der Cyanverbindungen her; Thalheim (s. oben) hat jedoch nachgewiesen, daß er von dem Gußeisen der Kessel herstammt. Man legt jetzt den eisernen Deckel auf den Kessel und feuert so stark wie möglich, wobei ein Theil des Graphits wieder verbrennt, und wenn die Hitze auf dem richtigen Punkte angekommen ist, so beginnt man jetzt mit der völligen Oxydation des Sulfids und der niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels, entweder durch Natronsalpeter oder durch eingepreßte Luft. In beiden Fällen läßt man durch vorsichtiges Arbeiten eine Spur unoxydirten Schwefels darin, weil sich nach völliger Oxydation zu Sulfat blaugrünes Natriummanganat bildet, oder man zerstört später die schon gebildete grüne Farbe durch Zusatz von ganz wenig Schwefel oder Natriumthiosulfat.

Wenn man mit Salpeter arbeitet, so giebt man diesen in kleinen Portionen von etwa 1 kg durch das Loch des Deckels in die Pfanne. Zuerst ist seine Wirkung sehr energisch, und oft verpufft er, sobald er die Oberfläche der Masse berührt; sowie die Gasentwickelung aufgehört hat, kann man wieder mehr zusetzen. Später muß man den Zusatz mit großer Vorsicht machen, und häufig Proben ziehen, welche man auf einer Schaufel erstarren läßt, und über welche man einige Tropfen Bleiacetatlösung gießt; wenn dadurch das Aetznatron im durchgehenden Lichte nur eben ganz schwach gebräunt wird, so hört man mit dem weiteren Zusatze auf. Die ganze Operation dauert gewöhnlich fünf bis sechs Stunden. Bei gutartigen Laugen (aus Rohlauge) braucht man im Ganzen, inclusive des in den Pfannen zugesetzten, nicht über 18 bis 20 kg Salpeter pro Tonne Aetznatron.

Wenn man mit einem Luftstrom arbeitet, so muß man eine gewöhnliche kleine Gebläsemaschine mit kurzem Hub für mäßigen Druck anwenden; wenn, wie dies häufig geschieht, in dem Luftcylinder Wasser zum Schmieren des Kolbens angewendet wird, so muß man unbedingt in dem Druckrohre einen Behälter zur völligen Ansammlung etwa übergespritzten Wassers anbringen, welches unter keinen Umständen in den Kessel gelangen darf. Die in Lancashire gewöhnlich angewendeten Gebläsemaschinen (Luftcompressionspumpen) sind doppelwirkend und haben 305 mm Luftcylinderdurchmesser und 305 mm Hub, was ausreicht, um drei Kessel auf einmal mit Luft zu versorgen. Das Luftdruckrohr ist 63 mm weit und besitzt außer einem Auslaßlahn für jeden Kessel eine Abzweigung von 37 mm Durchmesser. Wenn ein Kessel zum Lufteinblasen bereit ist, so führt

man in ihn ein starkes 37 mm weites Eisenrohr ein, welches unten in einen durchbohrten Ring oder ein Zweigrohr von etwa 0,5 m Länge ausmündet, bis es mit diesem auf dem Boden des Kessels aufruht; oben wird dasselbe durch einen Kautschukschlauch und eine Kuppelungsschraube mit dem betreffenden Zweige des Luftrohres verbunden.

Ehe man die Maschine in Bewegung setzt, öffnet man den Auslaßhahn, um etwa angesammeltes Wasser zu entfernen, und dann die Communication mit dem Kessel. Die Masse in diesem geräth in heftige Bewegung und ihre Temperatur steigt nach zwei oder drei Stunden bis zur Rothgluth. Wenn die Lauge gut und schon in den Bootpfannen etwas Salpeter zugesetzt war, so ist drei bis vier Stunden langes Einblasen genügend; wenn kein Salpeter zugesetzt war, braucht man acht Stunden; bei schlechter Lauge, von schlechter Rohsoda oder nachlässiger Auslaugung herrührend, kann man noch viel längere Zeit brauchen, in manchen Fällen bis 36 Stunden. Auch durch zu langes Blasen, so wie durch zu viel Salpeter, wird die Masse grün, und die Abhülfe geschieht ebenso durch ein kleines Stückchen Schwefel, oder durch den vorsichtigen Zusatz von ein wenig Lauge aus einem benachbarten Kessel. Man braucht für dieses Verfahren nach Morrison 10 Proc. mehr Kesselraum, als für das Oxydiren mit Salpeter, wegen der heftigen Bewegung durch den Luftstrom; ich habe mich aber überzeugt, daß dies nicht der Fall ist; die Luft steigt in kleinen Bläschen ruhig auf, und ist gerade ein Ueberkochen viel leichter als bei Salpeter zu vermeiden. Man braucht auf die Tonne Aetznatron 700 bis 850 cbm Luft.

Man nimmt gewöhnlich an, daß das halbe Gewicht des angewendeten Salpeters wieder als Aetznatron erhalten werde, und da dessen Werth zuweilen höher als der des Natronsalpeters ist, so kann es sich bei manchen Preisconjuncturen besser bezahlt machen, Salpeter anzuwenden, bei anderen aber, mit dem Luftgebläse zu arbeiten. Der alkalimetrische Gehalt wird (durch Oxydation des Schwefelnatriums &c.) bei Anwendung von Salpeter um 1 bis 2 Proc. Na_2O verringert, bei dem Luftgebläse etwas mehr. Man findet übrigens unter ganz gleichen Verhältnissen in der einen Fabrik Entschwefelung mit Luft, in der anderen mit Salpeter; in England ist die erstere weit häufiger als die letztere; auch auf dem Continent ist sie gewöhnlicher. Daneben brauchen manche Fabriken noch ein wenig, andere gar keinen Salpeter. Für „Cream Caustic" aus Mutterlaugen kann man dagegen nur letzteren anwenden (s. u.).

Ein Patent von Shanks (22. Dec. 1863) sollte auf andere Weise Salpeter ersparen. Er ließ die auf 1,350 Vol.-Gew. concentrirte Lauge, welche also schon anfing Salz auszuscheiden, in eine hinreichende Menge gebrannten Kalkes laufen, um sie völlig aufzusaugen und einen dicken Brei damit zu bilden. Dazu sind auf je 54 Thle. Soda, als Na_2CO_3 berechnet, 42 Thle. Kalk erforderlich. Dabei entsteht eine heftige Reaction. Man bringt nun die Masse in einen Calcinirofen und behandelt sie dort mit Hitze und Luft, ganz wie wenn man Sodasalz zu carbonisiren hat; dadurch wird das Schwefelnatrium zu Sulfit oxydirt. Wenn die Masse trocken ist, wird sie aus dem Ofen genommen, in einem passenden mit Rührwerk versehenen Gefäße mit Wasser und Dampf zu einem Brei verrührt und so lange darin gelassen, bis sie völlig kausticirt worden ist. Dann

filtrirt man mit Hülfe des Vacuums und verdampft weiter wie gewöhnlich. — Dieses Verfahren wurde eine Zeit lang in Shank's Fabrik im Großen ausgeführt, dann aber doch eingestellt, weil man immerhin noch $^1/_2$ bis 1 Proc. Salpeter für die kaustische Soda brauchte und die Ersparniß an Salpeter die bedeutenden Mehrkosten des Verfahrens lange nicht aufwog. Noch weniger konnte man sich dies von Ordway's Verfahren versprechen, welcher die Lauge mit einer großen Menge von fein vertheiltem Eisenoxyd versetzt, zur Trockne bringt, bei dunkler Rothgluth mehrere Stunden umrührt, bis alles oxydirt ist und die rothe Farbe des Eisenoxyds vorherrscht, dann wieder mit Wasser aufnimmt, um eine Lauge von 1,273 Vol.-Gew. zu erzeugen und diese in gewöhnlicher Weise fertig macht; aber auch dabei mußte er noch 1 Proc. Salpeter anwenden. Das Eisenoxyd soll dabei als vertheilender Körper wirken, um das Schmelzen der Masse zu hindern, und muß daher in großer Menge angewendet werden. Dieses Verfahren ist wohl nie im Großen probirt worden (Wagner's Jahresb. 1859, S. 156).

Anders steht es natürlich, wenn man die Kausticirung selbst durch Eindampfen mit Eisenoxyd vornimmt (Löwig's Verfahren, S. 652).

Aus einer (heute nicht mehr betriebenen) bedeutenden englischen Fabrik, die ganz vorzügliche weiße kaustische Soda machte, wurde mir von unbedingt zuverlässiger Seite folgende, dort als Fabrikgeheimniß betrachtete Arbeitsmethode mitgetheilt. Man setzte den letzten Salpeter erst zu, wenn die Temperatur auf 480° gekommen war, und zwar nur drei Viertel des Ganzen, erhitzte dann auf 700 bis 730°, ließ absitzen und setzte erst nach dem Klären das letzte Viertel des Salpeters zu. Das Absitzen geht nämlich bedeutend leichter, wenn noch nicht aller Salpeter in der Masse ist. Dieser, als sehr wichtig betrachtete Vortheil fiel den Arbeitern nicht auf und konnte deshalb vor den anderen Fabriken leicht verheimlicht werden. Die Temperatur muß für 60grädige Waare, ebenso wie für 70grädige, bis auf 700° steigen, muß aber für 70grädige behufs besseren Absetzens längere Zeit auf dieser Höhe erhalten werden. Vor dem Einfüllen in die Fässer ließ man aber die Schmelze auf 350° abkühlen. Man besaß zwar in dieser Fabrik auch ein Gebläse, oxydirte aber doch nur mit Salpeter und benutzte das Gebläse, dessen Rohr circa 30 cm unter die Oberfläche der Schmelze eintaucht, nur hin und wieder zur Niederschlagung des so lästigen Schaumes, wozu es sich außerordentlich bewährte.

Das „Geheimniß" für höchstgrädige (76/77 procentige) kaustische Soda beruht auf folgenden Momenten:

1. Selbstverständlich möglichst guter Rohsoda und Rohlauge.
2. Entschwefelung nicht durch Luft, sondern durch Blei- oder Zinkoxyd (vermuthlich meist das letztere).
3. Beschaffung eines ausgiebigen Klärraumes, damit die concentrirten Laugen, ehe sie in den Schmelzkessel kommen, mehrere (bis sechs) Tage ruhen und die fein suspendirten Salze völlig abscheiden können. Selbstverständlich muß dann auch während des Schmelzens nochmals geklärt werden (s. u.).

Die Behandlung der bei Parnell's Kausticirungsproceß entstehenden Laugen und Analysen der dabei fallenden Salze s. S. 644.

In diesem Stadium wird auch die vom Natriummanganat herrührende grünliche Farbe der Masse durch Zusatz von ein wenig Schwefel oder Natriumthiosulfat („Antichlor") wieder entfernt. Selbst bei der Fabrikation von Aetznatron aus Ammoniaksoda muß dieses Mittel angewendet werden.

Beendigung der Schmelzoperation.

Wenn die Operation beendigt ist, so zieht man eine Probe, am bequemsten in einer Höllensteinform, und untersucht diese auf Alkalinität. Für 60grädiges Aetznatron sollte es 64 bis 70, für 70grädiges 70 bis 72 Grad Na_2O anzeigen. Die Farbe der Masse variirt nach der Art der Arbeit von hellbraun bis tiefroth. Vollständige Analysen von zwei für 60grädige Waare entnommenen Proben sind von Davis gegeben; A von einem Kessel, bei welchem der Bodensatz mit beim Kausticiren verwendet worden war, B von einem solchen, wo dies nicht der Fall war, da der Bodensatz (bottoms) für sich verkauft wurde.

	A.	B.
Natriumhydrat	82,10	83,57
„ carbonat	2,40	3,17
„ chlorid	6,00	8,66
„ sulfat	7,34	3,63
„ silicat	0,28	0,22
„ aluminat	1,22	0,23
„ sulfid	0,02	0,02
Unlösliches	0,49	0,39
	99,94	99,89

Je nach dem Resultate der Analyse setzt man nun für 60grädige Waare Kochsalz zu, um die Grädigkeit auf den beabsichtigten Grad herabzustimmen, bringt dann den Kessel wieder auf volle Hitze und läßt absitzen. Das Salz decrepitirt heftig, wenn es mit der glühenden Masse zusammenkommt und verursacht einen Sprühregen von Aetznatron, welcher die Arbeiter ungemein belästigt und sie zum Tragen von Schleiern und Handschuhen bei dieser Operation zwingt. Wenn man dann den Deckel abzieht, so kann man den Graphit als metallisch glänzendes Häutchen auf der Oberfläche der Masse sehen; aber nach dem Wiedererhitzen, welches nöthig ist, damit die vorhin durch die Einführung des Salzes abgekühlte Masse sich ordentlich klärt, nimmt der Graphit die Gestalt von koksähnlichen, hier und da auf der glühenden Masse schwimmenden Theilen an. Auch Ultramarin erscheint jetzt als amorpher blauer Ueberzug auf dem Rande des Kessels und seines Deckels.

Jetzt folgt eben das Abklären in dem Kessel, in dem sich nach Ralston's Patent das Eisenoxyd zu Boden setzt (S. 636). Nach Pauli hält Natronlauge selbst nach der Verdünnung $^1/_{7000}$ vom Gewichte des Natrons an Eisenoxyd aufgelöst, aber das geschmolzene Natronhydrat kann dies nicht mehr thun. Die Natronlauge scheint nach ihm nicht nur auf das Eisenoxyd (den Rost), sondern selbst auf das metallische Eisen zu wirken (vgl. S. 657). Zu gleicher Zeit mit dem

Eisen fällt auch die Thonerde aus, sei es als Silicat (Pauli) oder als lösliches Natriumaluminat (Davis), und setzt sich zugleich mit dem Eisenoxyd ab. Daß das Natriumaluminat in dem concentrirten Aetznatron unlöslich ist und sich mit dem Bodensatze ausscheidet, wird auch von Morrison bestätigt. Die zum Abklären nöthige Zeit beträgt 6 bis 18 Stunden, gewöhnlich 8 bis 12 Stunden, und während dieser ganzen Zeit wird noch stark gefeuert. Auf der Vollständigkeit dieser Klärung beruht natürlich die Qualität des Productes. In manchen Fabriken wartet man so lange, bis sich oben auf dem Kessel eine dicke erstarrte Kruste gebildet hat; doch muß man dann mehr Kessel anwenden. Manche Kesselfüllungen wollen sich durchaus nicht absetzen, namentlich solche, in welchen wenig Eisenoxyd, aber viel von dem zähen Natriumaluminat vorhanden ist. Nach Davis soll dies namentlich leicht bei solchen Laugen eintreten, welche beim Kausticiren vollständig oxydirt worden sind, in denen also das Schwefelnatrium zu Thiosulfat oxydirt worden ist und nachher nicht mehr Eisen aus den Pfannen als Schwefeleisennatrium hat auflösen können. Ein Ueberschuß von Eisenoxyd bewirkt gerade gutes Absetzen und Davis schlägt daher vor, in solchen Fällen Eisenoxyd zuzusetzen, wenn die Temperatur auf 205° gestiegen ist; sein Vorschlag scheint aber bisher noch nicht praktisch versucht worden zu sein.

Fig. 283.



Zuweilen geschieht es, daß ein beim Feuern völlig klarer Kesselinhalt sich beim Abkühlen milchig trübt; man findet dann in den Eisentrommeln einen Theil des Inhaltes etwas mißfarbig, und beim Auflösen in Wasser hinterläßt dieser eine kleine Menge von Calciumaluminat, gefärbt durch etwas Eisen- oder Manganoxyd. Dies kann nur eintreten, wenn durch unvollständig geklärte Laugen oder sonst durch ein Versehen Kalk hinein gekommen ist.

Nach hinreichendem Absetzen schreitet man zum Verpacken in die eisernen Fässer: Trommeln (drums). Diese sind aus dünnem Eisenblech gemacht, von der in Fig. 283 dargestellten Form, 0,508 m weit und 0,722 m hoch exclusive, oder 0,773 inclusive der Verstärkungsreifen am Ende. Oben haben sie eine runde Oeffnung zum Füllen, welche nachher durch einen gußeisernen, an einem Stift drehbaren (hier zur Seite gedreht abgebildeten) Deckel mit darauf angebrachter Firma ꝛc. verschlossen wird; außerdem noch ein kleines Loch, durch welches die Luft beim Füllen entweichen kann, und welches es zugleich gestattet zu sehen, wie die Füllung fortschreitet. Die Fugen werden mit Gyps gedichtet. Eine solche Trommel wiegt 9,5 kg und hält beinahe 300 kg kaustische Soda.

Most (Engl. Pat. Nr. 5052, 1878) versieht den Deckel der Trommeln mit mehreren am unteren Ende abgebogenen Vorsprüngen, die nach dem Füllen und Erstarren des Inhalts den Deckel festhalten. Todd (Engl. Pat. Nr. 9231,

1885) verstärkt die Trommeln durch Anwendung von Wellblech und gewellten Reifen um die Enden.

Die Nähte der Trommeln können natürlich nicht durch Löthung vereinigt werden, da das Loth schmelzen würde. Babbitt (Amer. Pat. Nr. 256095) vermeidet dies, indem er zwar die Cylindermantelnaht durch Falzen vereinigt, die beiden Böden aber anlöthet, die Trommel seitlich in Wasser legt und durch ein, später verschlossenes, Loch in der Seite füllt. Ferner (Amer. Pat. Nr. 260272) verwendet er Trommeln mit Böden ohne Löcher, von denen der eine lose ist, füllt sie stehend, preßt den oberen Boden noch im flüssigen Zustande ein und verlöthet dann.

Man fabricirt auch die Trommeln ohne alle Nieten, ausschließlich durch Falzen. Für den Cylindermantel ist dies ja leicht genug. Die Böden werden für diesen Zweck durch eine maschinelle Vorrichtung umgebörtelt, mit dem Bort nach oben in den ebenfalls seitlich umgebörtelten Cylindermantel eingesetzt und beide Borte durch Falzen vereinigt.

Von solchen Trommeln werden zwei oder drei Reihen um den Kessel herumgestellt, und sie werden eine nach der anderen vermittelst einer eisenblechenen Rinne gefüllt, in deren weiteres Ende das flüssige Aetznatron vermittelst einer Schöpfkelle gegossen wird. Wenn die Waare dabei nicht völlig durchsichtig und farblos aus der Kelle läuft, sondern die geringste Trübung zeigt, so wird sie nachher nicht fehlerfrei sein; selbst wenn ein vom Deckel genommenes Muster noch ganz gut ist, so wird doch das Innere des Cylinders schmutzig grau sein.

Man darf übrigens die Eisentrommeln nicht auf einmal vollgießen, sondern nur in drei oder vier Absätzen; sonst bildet sich bei der Abkühlung ein Hohlraum gerade durch die Achse des Cylinders hindurch, welcher ein Zehntel von dessen Raum wegnimmt, was an Mehrkosten für Emballage auf die Tonne Aetznatron 1,50 bis 2,00 Mk. ausmacht. Glendinning und Edger (Chem. News 27, 199; Wagner's Jahresb. 1873, S. 262) behaupten, daß die Zusammensetzung des Aetznatrons nicht in allen Theilen des Eisenfasses dieselbe sei; von drei Mustern, welche (a) 25 mm von außen, (b) etwa 125 mm näher am Centrum und (c) aus dem Mittelpunkte selbst gezogen war, zeigte die Analyse:

a	b	c
66,9 Proc. Na_2O,	69,7 Proc.,	61,6 Proc.,

während das beim Eingießen selbst genommene, also zuverlässigste Muster 66,8 Proc. zeigte, also identisch mit der äußeren Rinde des Blockes. Glendinning und Edger schreiben diese Verschiedenheit dem Umstande zu, daß bei dem Erstarren das Wasser mehr Verwandtschaft zu dem noch flüssigen als zu dem schon erstarrten Theile habe (dies ist doch sehr fraglich!) und sich daher in dem zuletzt erstarrenden Centrum am meisten anhäufe. Morrison stellt die ganze Verschiedenheit der Qualität innerhalb desselben Cylinderfasses völlig in Abrede; er habe nie eine größere Abweichung als 0,2 Proc. bei Analysen von allen Theilen eines Blockes gefunden. Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 322) hat durch eine sehr eingehende Untersuchung nachgewiesen, daß bei wasserfreiem Aetznatron die Verschiedenheiten nicht entfernt so groß, wie bei Glenndining und Edger, aber doch viel größer als von Morrison an-

gegeben sind. Die Unterschiede zwischen den stärksten und schwächsten Stellen einer Trommel schwanken zwischen 0,2 und 1,34 Proc. und betragen durchschnittlich 0,71 Proc. Bei 76 grädigem Aetznatron ist im Gegentheil die mittlere Partie die stärkste.

Wenn man beim Ausfüllen an den unteren Theil des Kessels kommt, so muß man sehr sorgfältig vorgehen; sowie die Farbe der Masse irgendwie zweifelhaft zu werden anfängt, hört man mit dem „Packen“ auf und schöpft den übrigen Theil in einen benachbarten „starken“ Kessel hinüber, bis man an den eigentlichen Bodensatz (bottoms) kommt. Nur in seltenen Fällen ist auch dieser hellfarbig genug, um noch in einen anderen Kessel übergeschöpft werden zu können; man muß ohnehin bedenken, daß doch das Eisen und die Thonerde an irgend einer Stelle aus dem Bereiche der Fabrikation entfernt werden müssen. Es ist daher viel gebräuchlicher, den Bodensatz, welcher 5 bis 10 Proc. des producirten Aetznatrons ausmacht, in besondere Trommeln zu verpacken und als solchen zu verkaufen, oder, wenn man keinen guten Preis dafür erzielen kann, ihn in eiserne Kasten zu gießen, um ihn nach dem Erstarren zu zerbrechen und wieder aufzulösen. Man thut dies in einem besonderen kleinen Gefäße mit Hülfe von Dampf, und setzt dabei alle anderen stark alkalischen Ausfischsalze und sonstigen Abfälle anderer Art zu; die Lösung wird auf 1,240 Vol.-Gew. (= 28° B.) gebracht, völlig absitzen gelassen und die klare Flüssigkeit entweder beim Kausticiren mit verwendet oder behandelt, wie unten angegeben. Der meist aus Eisenoxyd bestehende Absatz wird weggeworfen.

Folgendes ist die Zusammensetzung des Bodensatzes von 60 procentigem Aetznatron nach Davis: A von einem vor dem Aussalzen sehr rothen Kessel; B von einem solchen Kessel, dessen Lauge beim Kausticiren gut oxydirt war; C von beim Kausticiren nur theilweise oxydirter Lauge.

Man sieht daraus, wo die Thonerde und das Eisenoxyd hinkommen.

	A.	B.	C.
Unlösliches	23,00	1,95	4,66
Natriumhydrat	58,89	70,89	71,88
„ carbonat	Spur	—	0,72
„ chlorid	6,13	14,04	10,73
„ sulfid	0,13	0,05	1,12
„ sulfit	0,15	0,06	0,07
„ sulfat	5,53	3,53	4,62
„ silicat	0,68	Spur	Spur
„ aluminat	5,66	9,56	7,13
	100,17	100,08	99,93

Das Unlösliche von A und C hatte folgende Zusammensetzung:

	A.	C.
Graphit	2,15	1,18
Eisenoxyd	93,00	94,01
Kalk	4,33	4,29
Manganoxyd, Magnesia rc.	0,52	0,52
	100,00	100,00

Die „bottoms“ werden gewöhnlich als 54° Na_2O haltig verkauft, und, wenn sie einen höheren alkalimetrischen Titer zeigen, mit Ausfischsalzen auf 54° reducirt.

Eine neuere Analyse s. S. 697.

Die Entleerung der Trommeln für den Gebrauch erfolgt entweder dadurch, daß man die Nieten abschlägt, das Blech zurückbiegt und den Block in einem Stücke herausnimmt, oder dadurch, daß man die kleine Oeffnung im Deckel aufmacht und das Aetznatron ausdämpft. Oder man schlägt mit großen Hämmern auf die Trommel, bis der Kuchen genügend zerbrochen ist und entfernt dann erst das Blech.

Nach Stowell (Engl. Pat. Nr. 22917, 1892) kann man eine allmälige Entleerung bewirken, indem man den Boden der Trommel abnimmt und statt dessen einen Trichter in Form eines abgestumpften Kegels einsetzt, in dessen Innerem sich eine durch eine Kurbel von außen bewegliche Zerkleinerungsvorrichtung befindet.

Die Fabrik von Gaskell Deacon u. Comp. in Widnes fabricirte eine Zeit lang nach einem Patent von Deacon (10. April 1862) krystallisirtes Aetznatron, indem sie die Laugen, kurz vor dem Stadium, wo sie beim Erkalten erstarren würden, also etwa bei 177° Siedepunkt, klar abzog, bis auf 70° abkühlen, und dann vor Luft geschützt in dünnwandigen gußeisernen Kesseln mit Zapfenloch am Boden längere Zeit bei 48° krystallisiren ließ. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt; sie wurden wieder geschmolzen und wie gewöhnlich in eisenblechenen Cylindern verpackt. Die Qualität war sehr schön; die Zusammensetzung dieses Aetznatrons war folgende:

Na_2O	50,5
$Na_2S_2O_3$	0,5
$NaCl$	1,8
H_2O	47,2
	100,0

Trotz der Reinheit des Productes hat diese Fabrikation wieder aufgegeben werden müssen, weil sie sich nicht bezahlt machte.

Chemisch reines Aetznatron wird von der Magnesium Metal Company in Manchester aus Natrium dargestellt, um für analytische Laboratorien verwendet zu werden (Polyt. Journ. **186**, 308). In ein tiefes, ungefähr 18 Liter fassendes, halbkugeliges Silbergefäß wird ein Tropfen destillirtes Wasser gebracht; dann wird ein Block von reinem Natrium zu quadratischen Stücken von etwa 37 mm zerschnitten und eines derselben auf den Wassertropfen gelegt. Nun wird das Gefäß, welches durch einen Strom kalten Wassers außen gekühlt werden muß, mit der Hand so gedreht und geschüttelt, daß es dem zerfließenden Natrium eine möglichst große kalte Oberfläche darbietet, und jede Explosion auf diese Weise verhindert wird. Zu dem jetzt in eine milchige Masse verwandelten Metallstücke werden unter fortwährendem Bewegen der Silberschale neue Stücke von Natrium und neue Wassertropfen hinzugesetzt, bis mehrere Pfunde des Metalles verbraucht sind. Es verbleibt dann ein dicker, nur von einigen Tropfen einer

milchigen Flüssigkeit bedeckter Rückstand in dem Gefäße. Er wird auf einem Gasofen zur Verjagung des überschüssigen Wassers zum Rothglühen erhitzt und das geschmolzene Natriumhydrat in Formen gegossen.

Die gelbliche kaustische Soda
(Cream Caustic)

wird zuweilen auch direct aus Rohlaugen gemacht, aber meist aus rothen Mutterlaugen (Red liquor). Auch aus diesen kann man durch besondere Sorgfalt weißes Aetznatron machen, wenn man länger aussalzt, die Temperatur vor dem schließlichen Klären so hoch wie möglich hält und lange genug wartet, bis der Kesselinhalt sich mit einer dicken Kruste bedeckt, ehe man „verpackt“. In Außig z. B. verarbeitet man sämmtliche rothe Laugen auf weiße kaustische Soda von 125° (deutsch), und zwar ohne vorgängige Oxydation durch einen Luftstrom, und ohne irgend welchen Zusatz von Salpeter; sämmtliche Oxydationsarbeit wird durch den in die geschmolzene Masse eingepreßten Luftstrom geleistet. Oefters mischt man auch die rothen Laugen mit gewöhnlicher Rohlauge, kausticirt sie mit Kalk und behandelt sie dann in gewöhnlicher Weise auf 70procentiges Aetznatron. Aber meist macht man eben aus den Rothlaugen nur gelbliches Aetznatron, zugleich mit den aufgelösten Bodensätzen, von denen oben die Rede war, und manchmal auch mit Zusatz von frischer Rohlauge. Man kann auch hier erst mit Kalk kausticiren oder man kann dies auch unterlassen, da die rothen Laugen an sich schon kaustisch genug sind. Es sind schon früher Analysen von solchen gegeben worden (S. 545 u. 561) und es folge hier eine Analyse (von Davis) einer direct zu diesem Zwecke verwendeten rothen Mutterlauge von 1,310 Vol.-Gew. (= 34° B.) aus einer Fabrik in Lancashire:

Schwefeleisen	0,31
Natriumbisulfid	0,19
„ sulfid	6,26
„ sulfit	16,02
„ hyposulfit	7,86
„ sulfat	14,85
„ chlorid	65,53
„ silicat	9,68
„ aluminat	1,03
„ carbonat	79,97
„ hydrat	194,40
„ sulfocyanür	0,26
„ ferrocyanür	0,42
Gramm pro Liter	396,78

Die vollständig abgeklärten „rothen“ oder anderweitigen Laugen werden in einer langen schmiedeisernen, mit eigenem Feuer versehenen Bootpfanne verdampft und dabei von Zeit zu Zeit die sich ausscheidenden Salze ausgefischt.

Wenn der Inhalt ein Volumgewicht von 1,350 (= 38° B.) oder eine Temperatur von 121° erreicht hat, läßt man die Pfanne abkühlen und fischt gut aus. Dann erhitzt man wieder, setzt etwa 125 bis 150 kg Natronsalpeter auf die Tonne Aetznatron zu, kocht fort, bis ein Volumgewicht von 1,470 (= 46° B.) oder eine Temperatur von 132° erreicht ist, setzt noch etwas mehr Salpeter zu, wenn das vorher angewendete Quantum nicht genügt, läßt noch eine bis zwei Stunden abkühlen und in ein Klärgefäß laufen. Die zurückbleibenden Salze werden mit etwas Wasser (das man der nächsten Portion zusetzen kann) gewaschen, um sie von Salpeter zu befreien, herausgenommen, abtropfen gelassen und später auf „kaustisches Sodasalz" verarbeitet.

Wenn man die Lauge mit Kalk kaustisch gemacht hatte, so giebt sie lange nicht so viele Salze, und man kann dann auch gußeiserne Bootpfannen anwenden.

Die vollständig geklärte Flüssigkeit läßt man in einen der oben beschriebenen Schmelzkessel laufen; sie hat eine dunkel strohgelbe Farbe und giebt beim Kochen reichlich Ammoniak aus. Man setzt in diesem Falle den sämmtlichen Salpeter schon vorher zu, um beim Fertigmachen gar keinen oder höchst wenig mehr davon zu gebrauchen. Das Luftgebläse läßt sich für diese Art Aetznatron überhaupt nicht anwenden, weil die Temperatur dafür zu niedrig ist. Der Kesselinhalt wird mit Sorgfalt concentrirt, bis er 60° Na_2O erreicht, mit welcher Stärke diese Qualität gewöhnlich verkauft wird. Da sie gar nicht zum feurigen Flusse kommt, so enthält diese Waare noch Wasser.

Hin und wieder, aber nur bei nachlässigem Feuern, wird eine Post roth, und da man diesem Uebelstande hier nicht wie bei weißem Aetznatron in der Art abhelfen kann, wegen der viel zu geringen Temperatur, so muß man eben das Ganze, wie es ist, verpacken und seiner Qualität nach verkaufen, oder man muß weiter bis zu feurigem Fluß erhitzen und weißes Aetznatron daraus machen. „Bodensatz" wird aus demselben Grunde nicht abgesondert, sondern der ganze Kesselinhalt hinter einander weg verpackt, und zwar fängt man mit dem Ausschöpfen desselben sofort an, wenn das Aufwallen nachgelassen hat.

Nach Morrison enthält gelbliches Aetznatron (Cream Caustic) gewöhnlich etwa

NaOH	70,0
Na_2CO_3	5,0
NaCl	7,0
Na_2SO_4	2,0
H_2O	15,8
Unlösliches	0,2
	100,0

Eine neuere Analyse S. 697.

Künstliche Potasche.

Unter diesem sehr schlecht angebrachten Namen wird (oder wurde) in Frankreich ein Product verkauft, welches die amerikanische Steinasche nachahmen soll.

Es ist roth oder auch fleischfarbig bis gelb, und man erhält es, wenn man die Concentration der Natronlauge nur eben so weit treibt, daß die Masse beim Erkalten erstarrt. Sie zieht natürlich wieder leicht Wasser an und schmilzt sehr leicht. Oft werden ihr noch zwei Drittel ihres Gewichtes Kochsalz beigemengt, und die rothe Farbe wird, wenn nöthig, künstlich dadurch erzeugt, daß man beim Concentriren 1 Proc. Kupfervitriol zusetzt und mit einer Holzstange umrührt, wodurch rothes Kupferoxydul entsteht. Natürlich wird dieser Artikel nur von gewissenlosen Händlern verkauft und von sehr unwissenden Consumenten gekauft. Einem französischen Fabrikanten Namens Ador gebührt die zweifelhafte Ehre der Erfindung dieses Präparates (Payen).

Besondere Formen des Aetznatrons.

Apparate zum Mahlen und Sieben von Aetznatron mit erhitzten Walzen hat Menzies beschrieben (Engl. Pat. Nr. 4274, 1879); ferner

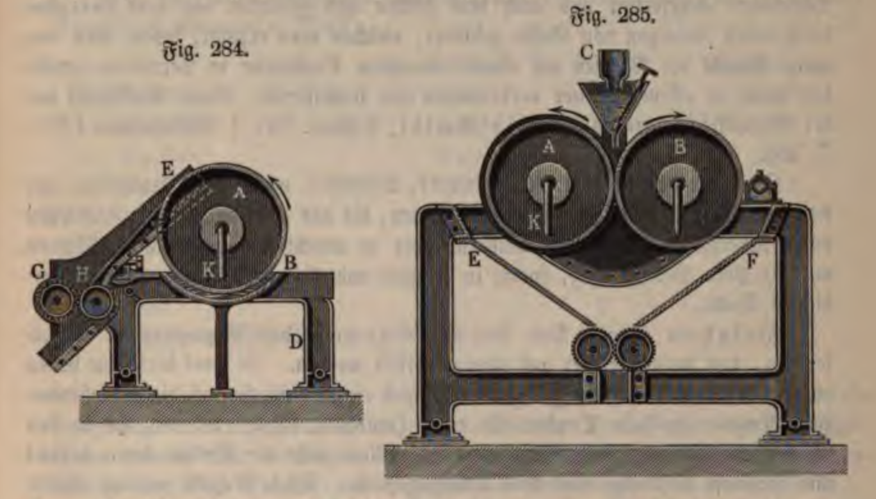


Fig. 284.

Fig. 285.

Harned (Deutsch. Pat. Nr. 26961; Engl. Pat. Nr. 4677, 1883), der zur Verhütung des Zerfließens vor dem Mahlen erst 1 bis 2 Proc. Natriumcarbonat zusetzen läßt.

A. R. Péchiney u. Comp. (Deutsch. Pat. Nr. 34040) verwandeln nach einer Erfindung von Boulouvard Aetznatron in dünne Plättchen, indem sie es in geschmolzenem Zustande in ein eisernes Gefäß *B* (Fig. 284) bringen, in dem ein mit Wasser gekühlter Hohlcylinder *A* einige Centimeter tief in das Aetznatron eintaucht. Der Cylinder dreht sich in zwei Lagern des Gestelles *D* und seine Oberfläche bedeckt sich bei der Umdrehung mit einer dünnen Schicht von festem Aetznatron, die weiterhin von dem Schaber *E* abgelöst wird, zwischen die Riffelwalzen *GH* fällt, zerkleinert und sofort verpackt wird. Das kalte Wasser tritt durch den einen Lagerzapfen ein und durch den anderen (bei *K*) aus. Oder aber, wie Fig. 285 zeigt, es sind zwei Cylinder *A* und *B* vorhanden, die sich

in entgegengesetzten Richtungen drehen. *A* hat an beiden Enden einen hervorstehenden Rand, innerhalb dessen *B* sich dreht. Der mit geschmolzenem Aetznatron gefüllte Trichter *C* ist unten mit einem engen Längsschlitz versehen, durch den das Aetznatron auf *A* und *B* fließt, von wo es durch die Messer *E* und *F* abgelöst wird und in die darunter befindlichen Riffelwalzen fällt. — Auf diesem Wege dargestelltes, in sehr dünne Blättchen zertheiltes und daher leicht lösliches Aetznatron findet sich im Handel vor. In der Praxis scheint die zweite Construction (Fig. 285) sich besser als die erste zu bewähren.

Eine eigenthümliche Verpackungsweise des Aetznatrons, welche in Amerika großen Anklang gefunden hat, und welche speciell zur Darstellung von Seife im Haushalte Verwendung gefunden hat, ist diejenige in Blechbüchsen à 1 engl. Pfund (453 g) oder in Kugelform mit einem Ueberzuge von Colophonium. Die Philadelphia Salt Manufacturing Company zu Natrona bei Pittsburg, welche diese Verpackungsweise eingeführt hat, verkaufte 1875 davon 10400000 Stück (als „Patent Saponifier"). Die Blechbüchsen werden durch sehr sinnreiche Maschinen angefertigt und nach dem Füllen und Zulöthen vor dem Verrosten durch einen Ueberzug von Kohle geschützt, welchen man erzeugt, indem man eine ganze Anzahl der Büchsen auf einmal in einem Drahtnetze in Petroleum taucht, das dann in offenem Feuer verbrennend eine festhaftende, dünne Rußschicht auf der Metallfläche zurückläßt (Goldschmidt, Oesterr. Ber. f. Philadelphia 1877, 7, 16).

Taylor (Amer. Pat. Nr. 270997, 270998) mahlt das Aetznatron mit fettigen oder harzigen Substanzen zusammen, die das Verstäuben und Zerfließen durch Ueberziehen der Körner hindern; oder er mischt das geschmolzene Natron mit 20 Proc. Fettsubstanz, formt in Kugeln und überzieht sie mit einer wasserdichten Decke.

Brigham (Amer. Pat. Nr. 260832) preßt das Aetznatron in Kugelformen, von denen je vier auf einmal gefüllt werden. Je zwei derselben haben die Enden eines U-förmig gebogenen Drahtes eingetaucht, so daß die entstehenden zwei Kugeln an dem Drahte als einer Handhabe sitzen, mit der sie in den schützenden Ueberzug eingetaucht werden. Man zieht die Drähte dann heraus und verstopft die Löcher mit dem Ueberzugsstoffe. Diese Kugeln werden ebenso wie die obigen Verpackungsarten in Amerika zur häuslichen Seifenbereitung weit und breit verkauft.

Zusammensetzung von käuflicher kaustischer Soda.

Aeltere Analysen von kaustischer Soda finden sich in der ersten Auflage dieses Werkes 2, 550 und 651. Folgende neuere Analysen von kaustischer Soda finden sich im Chemical Trade Journal 1888, p. 86.

	Gelbliche (Cream) aus rothen Mutterlaugen	Gelbliche (Cream) aus Rohlaugen	60grädige weiße	70grädige weiße	Bodensatz	Hochgrädige
$NaOH$	75,0	74,6	79,8	89,6	58,6	96,0
Na_2CO_3	3,1	1,4	1,1	2,4	—	0,2
Na_2SO_4	1,5	2,2	3,6	3,4	5,5	1,5
$NaCl$	6,8	7,8	15,1	3,9	6,1	1,3
Na_2SiO_3	2,1	0,2	0,1	0,3	0,7	0,1
Na_3AlO_3	0,8	1,3	0,4	0,2	5,6	0,2
Na_2SO_3	1,5	0,1	—	—	0,2	—
Unlösliches	0,2	—	—	—	23,0	—
Wasser	9,0	12,3	—	—	—	—

Von mir selbst ausgeführte Analysen von Durchschnittsmustern (aus Trommeln entnommen, 1887).

	Solvay-Werke	Heufeld	Ludwigshafen
$NaOH$	94,88	92,34	94,60
Na_2CO_3	2,38	3,10	2,27
Na_2SO_4	0,19	2,82	2,62
$NaCl$	1,69	1,71	0,51
Na_2SO_3	0	0,01	0
Al_2O_3	0	Spur	0
Fe	0	0	0
Cyan	0	0	0
Alkalimetrischer Grad (engl.)	74,92	73,45	74,67

Folgende Analyse bezieht sich auf die hochgrädige weiße Soda, wie sie neuerdings an verschiedenen Orten dargestellt wird. Das Muster von kaustischer Soda stammt von der Newcastle Chemical Company, welche die ungeheure Menge von 100 Tonnen pro Tag fabricirt (empfangen von A. Allhusen, März 1889, jedenfalls ausgesuchte Waare), analysirt von J. Pattinson.

$NaOH$	96,37
Na_2CO_3	1,20
Na_2SO_4	0,84
$NaCl$	0,51
Na_2SiO_3	0,61
Na_3AlO_4	0,01
Na_2S	0
Na_2SO_3	0
ZnO	0,11
H_2O (durch Differenz)	0,35
	100,00

Nutzbare Soda nach englischer Grädigkeit . .	76,80 Proc.
„ „ im trockenen Zustande . . .	77,06 „

Donath (Polyt. Journ. **235**, 407) hat in käuflichem Aetznatron Vanadinsäure nachgewiesen, was nach Rammelsberg's Auffindung derselben in Producten der Sodaindustrie (Chem. Centralbl. 1895, S. 180 und oben S. 525) nichts Auffälliges ist.

Betriebsresultate.

Man rechnet bei directer Fabrikation von Aetznatron aus Rohlaugen bei rationell betriebener Arbeit auf eine Ausbeute von 54 bis 57 Thln. 60grädigen Aetznatrons auf das angewendete Sulfat, einschließlich des Bodensatzes, welcher für sich 9 bis 11 Proc. des Aetznatrons ausmacht; bei rothen Laugen kommt dieser auf 12 bis 14 Proc.

An Salz braucht man zur Reduction auf 60 Proc. ungefähr 15 bis 16 Thle. auf 100 fertiges Aetznatron; an Natronsalpeter $1^1/_2$ bis 2 Thle., wovon aber die Hälfte als Aetznatron zurückerhalten wird.

Der Gesammtverbrauch an Kohlen übersteigt nach Morrison in manchen Fabriken 7 Tonnen pro Tonne Aetznatron, sollte aber in einer guten Fabrik nicht über 6 bis $6^1/_2$ Tonnen gehen; er vertheilt sich wie folgt:

Sodaöfen, Mischungskohle	1 Tonne,
„ Feuerungskohle	2 Tonnen,
Bootpfannen	2 „
Schmelzkessel	1 Tonne,
Dampfkessel	$^1/_2$ „
	$6^1/_2$ Tonnen.

Mit den neueren Verdampfungsapparaten sollte man mindestens 1 Tonne weniger brauchen (S. 659).

Ueber den Kohlenverbrauch bei Parnell's Verfahren s. S. 644.

Für gelbliche Soda aus rothen Laugen erspart man einen guten Theil der Eindampfungskosten, da man schon mit einer Lauge von 1,300 Vol.-Gew. anfängt, braucht aber dafür wenigstens volle 5 Proc. Salpeter auf das Aetznatron.

Die Löhne giebt Morrison wie folgt an (nicht in den Chemical News publicirt); sie sollen hier einen Platz finden, trotz der unvermeidlichen Verschiedenheiten nach Zeit und Ort, da sie immerhin eine gewisse Aufklärung geben.

Für 1000 kg 60grädiges Aetznatron:

	Pfd. Strl.	Sh.	P.
Sodaschmelzen (à $5^1/_4$ Proc. pro Brod)	—	5	3
Mischen und Anfahren der Materialien (à $2^1/_2$ Proc. pro Brod	—	2	6
Kohlen und Aschenkarren	—	2	—
Bedienung der Laugerei und des Rückstandes . .	—	2	8

	Pfd. Strl.	Sh.	P.
Reserveschmelzer (verwendet zum Karren von Ausfischsalz ꝛc.)	—	1	3
Dampfkesselfeuerung	—	1	8
Aufseher	—	3	—
Kausticirungspfannen	—	2	4
Bootpfannen	—	2	6
Schmelzkessel	—	4	—
Filtriren	—	1	4
Wägen	—	1	6
Ab- und Aufladen ($2^1/_4$ Proc. pro Tonne)	—	2	8
Hofarbeiter	—	2	—
Außerdem für Reparaturen:			
Schmiedearbeit	—	1	6
Zimmerarbeit	—	—	10
Maurer	—	1	6
Maschinenarbeiter	—	1	6
	2	—	—

oder etwas über 40 Mk.

Die Gesammtkosten für eine Tonne 60 procentiges Aetznatron giebt Morrison wie folgt (für 1874, wo alles sehr theuer war):

			Pfd. Strl.	Sh.	P.			Pfd. Strl.	Sh.	P.
Kohlen	6500 kg	à	—	7	—	die Tonne	=	2	5	6
Sulfat	1850 „	à	3	5	—	„ „	=	6	—	3
Kalkstein	1100 „	à	—	6	8	„ „	=	—	7	4
Kalk	550 „	à	1	—	—	„ „	=	—	11	—
Salz	150 „	à	—	13	4	„ „	=	—	2	—
Natronsalpeter	18 „	à	—	—	$1^1/_2$	d. engl. Pfd.	=	—	5	—
Löhne								2	—	—
Wasser								—	1	6
Packung (eiserne Trommeln)								—	16	—
Verladungs- und Verschiffungsspesen								—	15	—
Bureauspesen und Verwaltung								—	5	—
Capitalzinsen, Amortisation, kleine Vorräthe ꝛc.								—	16	—
Totalkosten frei an Bord Liverpool								14	4	7

oder etwa 285 Mk.

Günstiger in den wichtigeren Punkten lauten andere, von mir aus zuverlässiger Quelle erhaltene Angaben über die für 1000 kg 60 procentiges Aetznatron verbrauchten Materialien und Löhne:

	Gewöhnliche Arbeit	Beste, aber wirklich durchgeführte Arbeit
Kohlen	5750 kg	5271 kg
Sulfat	1825 „	1760 „
Kalk.	875 „	891 „
Kalkstein	625 „	520 „
Nitrat	21,5 „	21,5 „
Salz	75 „	64 „
Arbeitslohn.	40 Mk.	30 Mk.

Folgendes sind die Gestehungskosten von 100 kg kaustischer Soda von 60 bis 62 Proc. nach den Büchern einer mitteleuropäischen Fabrik 1891 bis 1892, wobei von calcinirter Ammoniaksoda ausgegangen ist:

	kg	Preis für 1000 kg Frcs.	Betrag Frcs.
Ammoniaksoda, 98 Proc. . .	103,97	79,00	8,21
Kohle	275,51	15,00	4,14
Kalk	63,69	30,32	1,93
Salpeter, Schwefel, Verschiedenes	—	—	0,17
Arbeitslohn	—	—	0,90
Salz	—	—	0,05
Reparaturen	—	—	0,75
Generalkosten	—	—	0,25
Verpackung	—	—	1,26
			17,66

Die größte Verwendung findet die kaustische Soda in der Seifen- und Papierfabrikation, vor allem für Stroh-, Esparto- und Holzstoff, weniger in der Zeugbleicherei; zur Fabrikation der Oxalsäure und neuerdings namentlich zu derjenigen des Alizarins, Resorcins und ähnlicher durch die Operation der „Kalischmelze“ hydroxylirter Körper; zur Reinigung von Mineralölen &c.

Die Fabrikation des Aetznatrons hat ungemein zugenommen und wird voraussichtlich noch mehr zunehmen, auch im Verhältniß zur Soda. In Deutschland wurden 1872 in neun Fabriken 1986 Tonnen kaustische Soda dargestellt, nach Hasenclever 1872 nur 1165, aber 1875 schon 6165 Tonnen; in England im Jahre 1867 im Tyne-District 3720 Tonnen, in Lancashire 11 213 Tonnen. Seitdem ist der Betrag ganz wesentlich gestiegen, wie aus folgender Tabelle erhellt.

Erzeugung von kaustischer Soda in Großbritannien (berechnet auf 60 Proc. = 102$^1/_2$ deutsche Grade).

Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen
1877	74 663	1883	119 929
1878	84 612	1884	141 639
1879	86 511	1885	144 954
1880	106 384	1886	153 884
1881	108 310	1887	169 463
1882	116 864		

Der Aufschwung der deutschen Fabrikation von kaustischer Soda geht sehr deutlich aus folgenden Angaben von Hasenclever hervor, welche den Ueberschuß der Einfuhr von kaustischer Soda (120° deutsch) über die Ausfuhr anzeigen.

Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen
1872	1331	1880	9373
1873	1858	1881	5266
1874	3751	1882	6134
1875	5980	1883	4748
1876	7831	1884	1973
1877	7915	1885	2299
1878	9275	1886	676
1879	6887		

Sechszehntes Capitel.

Der Sodarückstand.

Bei der Beschreibung der Auslaugung der Rohsoda ist der in Wasser unlösliche Rückstand erwähnt worden, der nach Beendigung der Auslaugung aus den Kästen herausgeschafft werden muß, um Raum für neue Rohsoda zu machen. Dieser Rückstand giebt eine Quelle von so großen Unannehmlichkeiten für den Sodafabrikanten ab, daß die meisten Vorschläge zu anderen Verfahren, als demjenigen von Leblanc, dadurch veranlaßt worden sind. Das Aussehen, welches der Rückstand (Sodaäscher, Sodakalk, Sodaschlamm, marcs de soude, charrée de soude, tank waste oder vat waste) zeigen soll, wenn er aus den Kästen kommt, ist oben S. 511 beschrieben worden. Er ist in diesem feuchten Zustande eine dunkelgraue bis schwarze Masse, wesentlich bestehend aus Einfach-Schwefelcalcium, mit überschüssigem Calciumcarbonat und -hydrat, sowie einer ganzen Anzahl anderer Bestandtheile, wie es die unten folgende Tabelle zeigt. Sein dunkles Aussehen wird theils durch die ihm beigemischte unverbrannte Kohle, theils durch Schwefeleisen bedingt.

In der ersten Auflage 2, S. 558 ff., ist eine Anzahl von Analysen von Sodarückständen wiedergegeben, aber dabei S. 558 bemerkt, daß die meisten derselben im Lichte der neueren Untersuchungen als durchaus unrichtig erscheinen, übrigens auch großentheils mit Rückständen ungewissen Alters angestellt waren. Nur eine der Analysen, die ich selbst von ganz frischem Rückstande mit 31,5 Proc. Feuchtigkeit gemacht hatte, kann als einwandsfrei gelten; sie zeigte auf Trockensubstanz berechnet:

Na_2CO_3 (löslich und unlöslich)	3,95
CaS	39,42
$Ca(OH)_2$	9,95
$CaCO_3$	22,64
$CaSiO_3$	3,19
Uebertrag	79,15

Uebertrag	79,15
$CaSO_4$	Spur
$MgSiO_3$	Spur
FeS	3,07
Al_2O_3	0,76
Koks	2,36
Sand	13,72
	99,06

Die S. 704 angeführten Analysen, welche Chance im Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 266, veröffentlicht, mögen hier wiedergegeben sein, weil sie neueren Datums sind und namentlich auch das Product von rotirenden Oefen umfassen, ferner weil sie augenscheinlich großentheils in frischem Zustande angestellt wurden und in dieser Beziehung, so wie in anderen (z. B. der Anführung des Natrons), die von mir a. a. O. gerügten Fehler vermeiden; endlich auch weil fast überall die entsprechenden Sodaschmelzmischungen mit angeführt sind, wodurch erst eine fruchtbare Vergleichung der einzelnen Resultate unter einander möglich wird. Man sieht deutlich, wie bei Revolvern an Kalk und Kohle gespart wird (Jarrow arbeitet mit Kreide); nur bei Radcliffe trifft ein Maximum von Kalk auf ein Minimum von Kohle, was sich auch in der Analyse des Rückstandes ausspricht.

Noch neueren Datums sind Rückstands-Analysen von Handöfen, die Chance 1888 anführt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 171). Die Feuchtigkeit war durch Trocknen in Stickstoffgas bestimmt:

	Von kaustischer Soda		Von calcinirter Soda	
Mischung:				
Sulfat	100	—	100	—
Kalkstein	55	—	100	—
Kaust. Kalkschlamm	100	—	—	—
Kohle	65	—	70	—
CaS	23,76	26,46	30,17	31,56
$CaCO_3$	28,29	24,16	19,88	25,15
$Ca(OH)_2$	1,43	6,33	1,22	—
$CaSO_4$	Spur	—	Spur	—
Na_2O	1,63	1,18	0,84	1,30
Al_2O_3	0,87	0,87	0,91	1,16
FeS	0,94	0,49	0,67	0,85
MgO	0,35	0,30	0,43	0,33
SiO_2 (chemisch gebunden)	1,37	1,73	1,29	1,27
S frei	0,36	0,15	0,47	0,17
Koks	6,90	3,84	8,46	7,21
Sand	1,06	0,61	1,34	0,88
Feuchtigkeit	33,34	34,69	35,01	30,50
	100,30	100,81	100,69	100,38
Gesammtschwefel in Form von CaS und FeS	10,90	11,94	13,65	14,34

Eine Reihe von Einzelbestimmungen des Sulfidschwefels zeigten im Rückstande von der Aetznatronfabrikation 9,16 bis 12,48, im Durchschnitt 11,44; in solchem von der calcinirten Soda 11,30 bis 14,07, im Durchschnitt 12,68 Proc. Sulfidschwefel.

Für den Betrieb der Schwefelregeneration macht man kaum je vollständige Analysen von Sodarückstand und begnügt sich meist mit folgenden Bestimmungen, abgesehen von den schon S. 542 für Sodarückstand angegebenen Methoden.

1. Bestimmung des Sulfidschwefels im Sodarückstande. Man benutzt einen Kolben mit Hahntrichter und Gasrohr, das letzte verbunden mit einem Absorptionsapparat, welcher mit Kalilauge gefüllt und am besten mit einem Aspirator verbunden ist. In den Kolben giebt man etwa 2 g Sodarückstand und etwas Wasser und läßt aus dem Hahntrichter Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, allmälig einlaufen, bis die Zersetzung beendigt ist. Man kocht zur Austreibung alles Gases, wobei viel Wasser in den Kugeln des Absorptionsapparates verdichtet wird. Wenn etwa zwei Drittel der Kugeln siedend heiß geworden sind, öffnet man den Trichterhahn, läßt den Apparat abkühlen, bringt den Inhalt des Absorptionsapparates in eine $^1/_2$-Literflasche, füllt zur Marke und entnimmt einen aliquoten Theil davon, den man mit ziemlich viel gut ausgekochtem Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisirt und mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung titrirt, wovon jedes Cubikcentimeter = 0,0016 g S.

2. Sulfidschwefel + CO_2 im Sodarückstande. Zu dieser nur ausnahmsweise ausgeführten Bestimmung braucht man einen kleinen Kolben mit Hahntrichter, verbunden mit einem mit Natriumsulfat gefüllten U-Rohr (für Absorption von HCl) und genügend vielen Chlorcalciumröhren, um das Gas gut zu trocknen. Auf letztere folgen zwei gewogene Kalikugel-Apparate und schließlich wieder gewogene Chlorcalciumröhren. Der Kolben wird mit 2 g Rückstand und etwas Wasser beschickt und ein Strom Stickstoffgas durch den Apparat geleitet. (Man bereitet dieses Gas am besten aus Kalkofengasen, die man durch Natronlauge, dann durch ein mit Kupferspänen gefülltes rothglühendes Rohr und dann wieder durch Kalilauge und Barytwasser leitet.) Nun zersetzt man den Rückstand mit Salzsäure, kocht und leitet längere Zeit einen Strom von Stickstoffgas hindurch, um alles H_2S und CO_2 aus dem Kolben in die Kaliapparate und Trockenröhren zu treiben. Durch Rückwägen der letzteren erfährt man die Menge von $H_2S + CO_2$. Durch Behandlung der Kalilauge nach Nr. 1 erfährt man die Menge des H_2S, und diejenige der CO_2 aus dem Unterschiede beider Bestimmungen.

Den Gesammtschwefel im Sodarückstande bestimmt Klobukow (Bericht der deutsch. chem. Ges. 1885, S. 1861) durch Reduction mit Zink und Salzsäure im Wasserstoffstrome und Auffangen des H_2S in Jodlösung. Dabei sind verschiedene, im Original erwähnte Vorsichtsmaßregeln zu beachten. Nach Friedheim (ebendaselbst 1886, S. 1120) ist dieses Verfahren ungenau. Auch das Verfahren von Weil (Compt. rend. **102**, 1487), wobei der H_2S in Fehling'sche Lösung geleitet und das nicht gefällte Kupfer durch Zinnchlorür zurücktitrirt wird, hat keinen Werth.

Namen der Firmen und Art des Ofens	Gaskell, Deacon and Co. Revolver	British Alkali Works Revolver	Netham Chemical Works Revolver	Radcliffe Chemical Works Revolver	Muspratt (Widnes) Hand	Jarrow Chemical Co. Revolver	Tennants (Glasgow) Revolver	Gamble St. Helens Hand	Chance Brothers Hand a	Chance Brothers Hand b
Sulfat (zur Sodamischung)	100,0	100,0	100,0	100,0	—	100,0	—	100,0	100,0	100,0
Kalkstein (zur Sodamischung)	86,0	86,0	95,5	105,0	—	100,0	—	105,0	105,0	105,0
Kohle (zur Sodamischung)	40—42	40,0	53,4	33,33	—	57,0	—	57,5	65,0	65,0
Schwefel:										
Gesammtgehalt des Rückstandes	26,33	24,29	23,52	22,66	20,73	17,94	18,84	19,47	17,22	18,01
Wieder gewinnbar	25,28	23,87	23,10	21,30	19,87	17,83	17,59	17,17	15,59	16,83
Proc. wieder gewinnbarer	96,02	98,27	98,21	94,00	95,85	99,39	93,36	88,19	90,53	93,29
Na_2CO_3	3,16	2,57	—	0,45	—	—	—	3,69	1,63	1,97
Na_2O	—	—	1,47	—	—	—	1,17	—	—	—
$NaOH$	—	—	—	—	—	1,88	—	—	—	—
$CaCO_3$	21,19	28,10	20,07	38,14	35,26	27,92	28,41	23,64	38,81	36,92
$Ca(OH)_2$	Spur	—	5,92	7,62	—	8,60	4,90	8,89	9,53	8,85
CaS	56,89	53,77	52,03	47,97	44,75	40,16	39,62	38,67	35,12	37,90
CaS_2O_3	1,07	—	—	—	—	—	1,19	2,85	1,49	0,68
$CaSO_3$	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaSO_4$	Spur	—	Spur	—	3,76	—	2,13	0,91	—	0,20
$CaSiO_3$	3,53	1,47	—	—	—	2,96	—	4,19	—	—
Kohle	7,20	9,62	13,69	0,30	5,72	12,33	8,03	5,86	6,27	7,04
$MgCO_3$	—	—	—	—	—	—	1,35	0,98	—	—
MgO	—	—	0,60	—	0,42	2,13	—	—	—	Spur
Al_2O_3	1,02	0,74	1,98	—	2,45	2,13	8,62	1,01	0,13	0,34
FeS	1,65	1,16	1,16	3,74	—	0,29	0,70	2,46	2,76	2,44
Fe_2O_3	—	—	—	—	1,64	—	—	—	—	—
SiO_2 (chemisch gebunden)	—	—	1,50	—	—	—	—	—	1,21	1,34
Sand	2,82	0,89	2,09	2,51	6,00	0,66	3,98	7,41	2,61	1,79
Summe	98,53	98,32	100,51	100,73	100,00	99,06	100,10	100,56	99,56	99,47
Wassergehalt des frischen Rückstandes	29,20	29,41	27,50	—	—	—	—	—	30,40	29,96

Der feuchte Rückstand verändert sich an der Luft sehr bald unter dem Einflusse des Wassers, des Sauerstoffes und der Kohlensäure, je nach den Umständen mehr oder weniger rasch. Bei größeren Mengen steigert sich die Hitze in einem losen Haufen des Rückstandes schon nach einigen Tagen so sehr, daß er ins Glühen kommt; da inzwischen schon Schwefel ausgeschieden worden ist, so verbrennt dieser dabei und man gewahrt den Geruch nach schwefliger Säure. Daneben tritt, in Folge der Einwirkung der Luftkohlensäure auf das löslich gewordene Schwefelcalcium, weit mehr aber derjenigen der schwefligen Säure und Schwefelsäure, eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf. Schon auf S. 488 ist es auseinandergesetzt worden, wie die Oxydationsvorgänge bei Rohsoda aufzufassen sind, und welche Rolle namentlich auch das stets vorhandene Eisenoxyd bei ihnen spielt. Es entsteht aus dem unlöslichen Schwefelcalcium das lösliche Calciumsulfhydrat, Calciumpolysulfide, Calciumthiosulfat, sowie auch die entsprechenden Natriumverbindungen, daneben auch unlösliches Calciumsulfit und Gyps. Letzterer setzt sich mit vorhandenem Natriumcarbonat zu Natriumsulfat (das man öfters efflorescirend findet) und Calciumcarbonat um. Die oxydirbaren Schwefelverbindungen des Calciums und Natriums oxydiren sich dann weiter, das Thiosulfat unter Ausscheidung von Schwefel, welcher sich theils in Krystallen als solcher, wie in Solfataren, ausscheidet, theils neues CaS durch Bildung von Polysulfureten in Lösung bringt. Kuhlmann fand in sich oxydirenden Haufen von Sodarückstand schön goldgelbe Krystalle von $CaSO_3 + 2\,CaS + 6\,H_2O$.

Am Ende der Zersetzung sollte nur vorhanden sein: Gyps, Calciumcarbonat, Natriumsulfat, Aluminium- und Kalksilicate, Eisenoxyd, Kohle und andere indifferente und völlig unschädliche Stoffe. Aber es dauert in der That viele Jahre lang, ehe bei größeren Haufen die Oxydation wirklich beendet ist. Selbst nach 30 bis 40 Jahren findet man unoxydirten Schwefel im Innern solcher Haufen vor, welcher sogar dann noch gelbe Laugen (s. u.) geben kann.

Naville (in Lunge und Naville, Fabr. de la Soude 3, 112) giebt folgende von ihm ausgeführte Analysen von Sodarückstand aus dem Inneren einer etwa 60 Jahre alten Halde zu Plan d'Aren, die durch einen Eisenbahndurchstich angeschnitten worden war:

	Tiefe von		
	0,5 m	1 m	1,5 m
$CaCO_3$	53,14	59,00	52,77
$CaSO_4$	17,87	14,24	11,11
$CaSO_3$	0,65	1,33	3,10
CaS_2O_3	0,80	1,00	2,89
CaS	—	0,06	0,04
Unlösliches in HCl	10,10	8,17	10,91
Wasser	10,26	8,64	8,14
Al_2O_3, Fe_2O_3 ꝛc. und Verlust	7,18	7,56	11,04

Die Vorgänge bei der Verwitterung des Sodarückstandes wurden früher allzu einseitig auf die Wirkung des Luftsauerstoffs und der Kohlensäure zurückgeführt. Nach Schaffner's Annahme treten bei der Wirkung von Luft (ohne Kohlensäure) folgende Reactionen hinter einander auf:

$$2\,CaS + O = CaO + CaS_2, \quad (1)$$
$$CaS_2 + 3\,O = CaS_2O_3, \quad (2)$$
$$CaS_2O_3 = CaSO_3 + S, \quad (3)$$
$$CaSO_3 + O = CaSO_4. \quad (4)$$

Bei gleichzeitiger Einwirkung der Kohlensäure treten hinzu:

$$CaS + CO_2 + O = CaCO_3 + S, \quad (5)$$
$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S, \quad (6)$$
$$CaS + H_2S = Ca(SH)_2, \quad (7)$$
$$H_2S + O = H_2O + S. \quad (8)$$

Der freie Schwefel bildet dann Polysulfide. Die obigen Reactionen sind zum Theil wohl richtig, zum Theil jedoch nur hypothetisch oder sogar direct unrichtig, wie Divers nachgewiesen hat (s. u.). CaS_2 existirt überhaupt gar nicht (vergl. weiter unten Stahlschmidt's Untersuchung).

Kraushaar (Polyt. Journ. **226**, 412) ist durch eine eingehende Arbeit über die Zersetzung der Sodarückstände zu einem von Schaffner abweichenden Resultate gekommen. Er fand, daß sich im Inneren des Haufens wesentlich Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2$, bildet, wahrscheinlich durch eine einfache Umsetzung zwischen Schwefelcalcium und Wasser:

$$CaS + H_2O = Ca(SH)_2;$$

diese Reaction muß man gerade befördern, indem man die Oberfläche des Haufens möglichst glatt hält und Risse und Spalten vermeidet, welche der Luft Zutritt in das Innere verschaffen. Auf diese Weise kommt viel mehr von dem Schwefel der Sodarückstände in Lösung. Erst später wird die Luft einwirken, und dann anfänglich Mehrfach-Schwefelcalcium entstehen:

$$Ca(SH)_2 + O = CaS_2 + H_2O;$$

später auch unterschwefligsaures Calcium (Thiosulfat); entweder:

$$Ca(SH)_2 + 4\,O = CaS_2O_3 + H_2O,$$

oder wahrscheinlicher:

$$CaS_2 + 3\,O = CaS_2O_3.$$

In der That nimmt nach Kraushaar im weiteren Verlaufe der Oxydation die Menge des Mehrfach-Schwefelcalciums schnell ab, während das Thiosulfat rasch zunimmt. Wenn man aber die Oxydation überstürzt, so bildet sich Thiosulfat neben sehr wenig Mehrfach-Schwefelcalcium und gar keinem Calciumsulfhydrat. Der gesammte lösliche Schwefel nimmt nach Kraushaar's Versuchen im weiteren Fortschritte der Oxydation (natürlich erst nach Erreichung eines gewissen Maximums) ab, in Folge der weiteren Oxydation von unterschwefligsaurem zu schwefligsaurem und schwefelsaurem Calcium. Deshalb zieht Kraushaar dem Oxydationsverfahren von Schaffner und Mond ein anderes, später zu beschreibendes vor, bei dem fast aller Schwefel durch Dampf und Wasser als Sulfhydrat in Lösung gebracht werden soll.

Kraushaar's Ansichten haben sich in ihrem Hauptpunkte, nämlich dem, daß bei der Verwitterung der Sodarückstände die Hydratation des Schwefelcalciums

eine Hauptrolle, und zwar zeitlich die erste, spielt, als jedenfalls richtig bewährt. Die sich hier abspielenden Vorgänge sind aber von Divers, z. Th. in Gemeinschaft mit Shimidzu, bedeutend genauer verfolgt und aufgeklärt worden (Journ. Chem. Soc. 1884, 45, 270 und 296; Journ Soc. Chem. Ind. 1884, p. 550), und muß hier ein kurzer Bericht darüber gegeben werden.

Schwefelcalcium wird durch trockenen Sauerstoff nicht, wie Schaffner meint, zu Polysulfid und Thiosulfat, sondern nur zu Sulfit und Sulfat oxydirt; trockenes Kohlenoxyd wirkt gar nicht darauf ein. Vielmehr muß erst eine Hydratisirung stattfinden, worauf dann O und CO_2 allerdings schnell einwirken. Der Vorgang der Hydratisirung ist aber keineswegs ein leichter und schneller, und ist erst recht verständlich geworden, seitdem Divers und Shimidzu das Calciumhydrosulfid und andere hierher gehörige Verbindungen isolirt haben. Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2, 6H_2O$, ist ein farbloses, krystallinisches Salz, das nur bei gewöhnlicher Temperatur und in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff existiren kann; an der Luft zerfließt es rasch, indem es die Hälfte des H_2S verliert und in das Hydroxyhydrosulfid und freies Wasser übergeht. Auch eine concentrirte Lösung des Hydrosulfids verhält sich ganz ebenso, wobei Sauerstoff oder Kohlensäure gar nicht ins Spiel kommen. Jenes Salz ist schon in einem Viertel seines Gewichtes an Wasser löslich, und giebt Lösungen vom specif. Gew. 1,3 bis 1,35. Man kann es in dieser Concentration nur indirect aus Aetzkalk und H_2S mit wenig Wasser darstellen; wenn man CaS, in Wasser suspendirt, mit H_2S behandelt, so geht die Umwandlung in $Ca(SH)_2$ nur langsam vor sich.

Calcium-Hydroxyhydrosulfid, $Ca<^{SH}_{OH}$, 3 aq., würde von manchen Chemikern vielleicht als „hydratisirtes Schwefelcalcium“, CaS 4 aq., angesehen werden, was aber nicht zutrifft, denn bei seiner Bildung ist nicht nur eine Hydratisirung, sondern auch eine Hydrolyse (d. h. Zersetzung unter Wasseraufnahme) durch Wasser) eingetreten. Berzelius bemerkte schon kleine nadelförmige Krystalle dieses Salzes; größere Krystalle kann man nur schwierig erhalten. Das Salz ist farblos und löst sich in mäßiger Menge in Wasser, zersetzt sich aber dabei fast sofort in unlösliches Kalkhydrat und leicht lösliches Hydrosulfid. In einer starken Lösung von Hydrosulfid ist es unlöslich und wird durch diese nicht zersetzt; es bildet sich im Gegentheil aus fein vertheiltem Kalk und concentrirter Hydrosulfidlösung. Der Luft ausgesetzt, verliert es H_2S und nimmt CO_2 und O auf, letzteren wahrscheinlich nur indirect (s. u.). Hitze zersetzt es, ebenso wie das vorige Salz. Es bildet sich auch durch die Vereinigung von H_2S mit gelöschtem Kalk, und ist jedenfalls in dem „Gaskalk“ enthalten.

Das Schwefelcalcium des Sodarückstandes geht jedenfalls zuerst in das Hydroxyhydrosulfid über, und secundär bildet sich dann aus diesem Schwefelwasserstoff, sowie auch das Sulfhydrat, das man in den gelben Laugen findet:

$$CaS + H_2O = Ca<^{SH}_{OH}, \qquad (1)$$

$$Ca<^{SH}_{OH} + H_2O = Ca<^{OH}_{OH} + H_2S, \qquad (2)$$

$$Ca<^{SH}_{OH} + H_2S = Ca<^{SH}_{SH} + H_2O. \qquad (3)$$

Kolb's und Kraushaar's Untersuchungen (S. 488 und 706) haben gezeigt, daß die Hydratisirung des Schwefelcalciums unter gewöhnlichen Umständen nur langsam vor sich geht; concentrirte Laugen kann man so nicht bekommen, da das Hydroxyhydrosulfid, wie wir oben gesehen haben, in Hydrosulfidlösung unlöslich ist und durch diese auch nicht in Kalkhydrat und Hydrosulfid zersetzt wird. Die viel raschere Lösung des Schwefels in Form von Pentasulfid und Thiosulfat, die beim Durchblasen von Luft erfolgt, ist jedenfalls eine Wirkung der durch die Oxydation hervorgebrachten höheren Temperatur. Die erwähnten Löslichkeitsverhältnisse erklären auch die Schwierigkeit, die man bei dem Versuche gefunden hat (vergl. später), den Schwefel des Sodarückstandes vollständig und schnell in Form von Calciumhydrosulfid in Lösung zu bringen; eine weitere Erklärung dafür liegt in der Zersetzbarkeit jenes Salzes durch Verlust von H_2S an der Luft, unter Bildung von Kalkhydrat. Selbst schwache Lösungen riechen schon in der Kälte nach H_2S, ohne daß die Luftbestandtheile dabei einwirken. (Divers leitet aus diesen Thatsachen das Mißlingen der später zu besprechenden Verfahren von Opl, und von Opl und Miller ab.) Schließlich wird also das Ergebniß der Wasserwirkung, getrennt von den Oxydationsvorgängen, dies sein, daß Schwefelcalcium + Wasser in Kalkhydrat + Schwefelwasserstoff übergehen.

Die Oxydations-Vorgänge, durch die aus dem CaS des Sodarückstandes Polysulfid und Thiosulfat entstehen, sind nach Divers durch die oben S. 706 gegebenen Gleichungen Schaffner's durchaus irrig und im Gegensatz zu den Thatsachen interpretirt worden. Feuchter, verwitterter Sodarückstand enthält neben einander unverändertes Schwefelcalcium, Hydroxyhydrosulfid, Hydrosulfid, Kalkhydrat und stets auch etwas freien Schwefelwasserstoff. Directe Versuche zeigten, daß ein lebhafter Luftstrom aus Lösungen der drei erstgenannten Körper, auch von Pentasulfid, nur Spuren von Thiosulfat, und aus dem Hydrosulfid nur Spuren von Pentasulfid bildet, dagegen fortwährend H_2S austreibt, während sich im Rückstand viel Kalkhydrat und freier Schwefel vorfindet. Die directe Oxydation jener Körper ist also eine äußerst langsame und tritt vielleicht überhaupt nur indirect ein; die einzige directe Oxydation durch die Luft trifft eben nur den Schwefelwasserstoff, der übrigens bei frischem Rückstand ohne alle Mitwirkung von Kohlensäure frei wird. Divers behauptet geradezu, daß die gesammte Oxydation des Sodarückstandes nur eine solche des daraus frei werdenden Schwefelwasserstoffs sei, der dabei in H_2O und S übergeht. Der nascirende freie Schwefel wirkt dann auf Kalkhydrat in derselben Art, wie es beim Kochen von Schwefel mit Kalkmilch allgemein angenommen wird:

$$3\,CaO_2H_2 + 12\,S = CaS_2O_3 + 2\,CaS_5 + 3\,H_2O.$$

Doch giebt Divers zu, daß diese Reaction wohl nicht die einzige sein möge, und dem muß auch so sein, da, wie wir später sehen werden, man das Blasen beim Mond'schen Verfahren so leiten kann, daß mehr oder weniger Pentasulfid oder Thiosulfat entsteht, während nach Obigem immer das gleiche Verhältniß beider entstehen müßte. Allerdings kann das Pentasulfid selbst später zu Thiosulfat oxydirt werden, vollständig, nach Divers, nur in Berührung mit dem Kalk des Rückstandes, nach der Gleichung:

$$CaS_5 + 3\,CaS_2H_2 + 12\,O = 4\,CaS_2O_3 + 3\,H_2S.$$

Die Arbeit von Veley (Journ. Chem. Soc. Ind. 1885, p. 478) hat nichts wesentlich Neues für unseren Zweck gebracht.

In der Praxis ist es wegen der beschriebenen Oxydationsvorgänge völlig unzulässig, den Sodarückstand einfach auf die Halde zu stürzen, etwa gar vermischt mit Kiesabbränden, Asche, Schutt u. dergl. Die Umgegend würde dadurch bald verpestet und namentlich die Verunreinigung der Wasserläufe durch die durch einsickerndes Regenwasser und Auslaugung der löslichen Schwefelverbindungen entstehenden gelben Laugen völlig unerträglich sein. Einigermaßen, aber auch nur als Palliativmittel, ist diesem Uebelstande abzuhelfen, wenn die Rückstände ganz für sich (nicht gemischt mit anderen Abfällen) in dünnen Schichten auf der Halde ausgebreitet und mit Schaufeln u. dergl. so fest wie möglich zusammengeschlagen werden. Auf diese Schicht kommt später eine neue und so fort. So wie sich Risse zeigen, müssen sie sofort mit der Schaufel zugeschlagen werden. Durch dieses, früher bei den meisten Sodafabriken angewendete Verfahren wird, indem die Oberfläche erhärtet, die Zersetzung bedeutend verlangsamt und weniger intensiv gemacht.

Eine andere Methode, die oft leichter und billiger auszuführen ist, ist die, daß man am Fuße der Halde eine senkrechte Mauer aus Rückstand formt, am besten zwischen Brettern, wie Pisé. Der neu zugefahrene Rückstand wird hinter dieser Mauer von den Arbeitern immer wieder zusammengetreten, und die groben Stücke werden in diesem Falle natürlich nicht, wie bei den gewöhnlichen Halden, nach außen rollen, wo sie eine poröse, der Oxydation nur zu sehr ausgesetzte Schicht bilden. Sowie die Halde ansteigt, wird natürlich jene Mauer immer weiter erhöht.

So haben sich in der Nähe von größeren Sodafabriken ganze Hügel erhoben; man hat daraus Eisenbahndämme, Grenzmauern u. dergl. gemacht. Es kommt aber bei diesen Halden vor, daß sie ins Brennen kommen, indem die Oxydation von innen, anfangs ganz unbemerkt, so heftig wird, daß sich Klüfte öffnen, durch welche man dann das glühende Innere sieht; zugleich entwickelt sich sehr viel schweflige Säure und Schwefelwasserstoff. Ein solches Feuer ist ungemein schwer zu löschen und kann bei Zuleitung von Wasser sogar Detonationen verursachen.

Ein Haldenbrand dieser Art wird von Brandt beschrieben (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 258). In Schalke versank ein Arbeitspferd plötzlich in eine glühende, oben nur mit einer Kruste bedeckte Grube. Brandt schreibt das Entstehen jenes großen Brandes der ungewöhnlichen Kälte zu, durch die der Haufen locker gehalten wurde.

Ballard (Engl. Alkali Act. Reports 21, 33) hat eine größere Anzahl Temperaturbeobachtungen an alten und frischen Halden gemacht, in etwa 1 m Tiefe. Ein keine Erhitzung verrathender Rückstand zeigte im Durchschnitt 48°, ein unter den Füßen hohl erscheinender 77°, ein schon oberflächlich Zeichen von Erhitzung gebender 79½°. Sehr gut niedergelegter und in Mauern eingeschlossener Rückstand zeigte nach einem Tage 43°, nach drei Wochen 59°, nach acht Wochen 28°; gut niedergeschlagener nach einem Tage 71°, nach drei Wochen 79°, nach acht Wochen 29°; schlecht zusammengeschlagener nach acht Wochen 79°, lose hingestürzter 69°; Mond's entschwefelter nach einem Jahre 49°.

Wenn man nach eingetretener Erhitzung, die sich durch Auswitterung von Schwefel und Geruch nach schwefliger Säure zu erkennen giebt, den Rückstandshaufen aus einander wirft und die heiße, selbst schon glühende Stelle, bloßlegt, so kann man den Brand durch die Luftkühlung meist löschen. Oft wird man suchen, durch Verstreichen aller Risse mit irgend welchem Fabrikschlamm ihn zu ersticken, was aber bei einem aus groben Stücken gebildeten, porösen Fuße der Halde nicht gelingt (vergl. a. v. S.). Hat einmal ein Brand überhand genommen, so helfen diese Mittel nichts mehr.

Schon der Raum, den die Rückstandshalden einnehmen, ist ein großer Uebelstand. In Widnes werden täglich mehr als 1000 Tonnen davon niedergelegt; dort sind schon 200 ha damit 3,6 m tief bedeckt, und schätzt man die Gesammtmenge von altem Sodarückstande auf 10 Mill. Tonnen mit $1^1/_2$ Mill. Tonnen Schwefel.

Die Beanspruchung von Bodenraum ist aber lange nicht so schlimm, als die Belästigung der Nachbarschaft. Zwar riechen bei trockenem Wetter diese Haufen (wenn sie nicht brennen) meist sehr wenig oder gar nicht; zuweilen jedoch kann man den schlimmen Geruch auch dann nicht vermeiden, und bei feuchtem Wetter verpestet der Schwefelwasserstoff die Luft auf weite Entfernung. Widnes ist besonders berüchtigt hierdurch, aber auch so mancher andere Ort weiß davon zu sagen. In einem englischen Blaubuche (Eighth. Ann. Rep. Local Govern. Board. Suppl. Report of the Medical Officer for 1876, p. 206 ff.) sind darüber ausführliche Erörterungen gegeben. Die Meinungen der Aerzte an den verschiedenen Orten stimmen allerdings nicht ganz überein, bezeugen aber im Ganzen doch, daß die sonstigen „chemischen" Verunreinigungen der Atmosphäre nur bei Krankheiten der Athmungsorgane schädlich wirken, während die Bevölkerung im Allgemeinen durchaus normalen Gesundheitszustand zeigt. In Bezug auf den, namentlich für die daran nicht Gewöhnten, so ekelhaften Geruch nach Schwefelwasserstoff, der an Orten, wo große Sodahalden vorhanden sind, meist vorherrscht, waren zwar die Aerzte darüber einstimmig, daß dieser Geruch „gesundheitsschädlich" sei, und wollte man namentlich eine übermäßige Kindersterblichkeit bemerkt haben. Aber etwas Greifbares kam dabei nicht heraus, und bei einer von dem Regierungscommissar Dr. Ballard persönlich vorgenommenen Untersuchung von Haus zu Haus konnte er nirgends, weder durch Nachfragen, noch durch Anschauung, irgend einen Beweis von der allgemein angenommenen Gesundheitsschädlichkeit finden. Selbst die ganz auf Sodahalden erbauten Häuser erwiesen sich meist als völlig unbedenklich, doch nur dann, wenn die Fundamente nicht eingesunken waren (wie dies namentlich in Liverpool öfters vorgekommen ist) und wenn sie ganz trocken gehalten wurden; sonst kam allerdings darin Geruch nach H_2S zum Vorschein, wenn auch nicht mit nachweisbarer Gesundheitsschädigung verbunden.

Dem Uebelstande des schlimmen Geruches kann man bei älteren, tiefen Haufen dadurch größtentheils vorbeugen, daß man obenauf eine Schicht frische Erde, oder noch besser Kiesabbrände anbringt; bei neueren würde man aber dazu eine enorme Bodenfläche gebrauchen. Aber viel schlimmer als der Geruch der Haufen selbst ist die Flüssigkeit, welche sich durch Einwirkung des Regenwassers auf die löslichen Schwefelverbindungen des Haufens bildet und an dessen Fuße herauskommt. Es

ist dies eine gelbe, stinkende Lauge, welche schon durch die Kohlensäure der Luft zu starker Schwefelwasserstoffentwickelung veranlaßt wird, noch weit mehr aber durch die viel kohlensäurereichere Luft von Abzugscanälen, oder erst gar durch anderweitige, in diesen mit abgeführte saure Abfallwässer der Fabrik. Dieser gelben Laugen kann man nur unter ganz besonders günstigen Umständen Herr werden; wo sie immer hin gelangen, bringen sie Unheil. In fließende Wässer gelassen, machen sie diese völlig untauglich zu Trinkwasser; da, wo dies nichts schadet, tödten sie die Fische, und können selbst Fundamente von Mauern etc. beschädigen. Wenn sie in Abzugscanäle gelangen, welche mit bewohnten Häusern ebenfalls in Communication stehen, so überwindet das in Menge entweichende Gas manchmal den ja stets geringen Druck der Wasserverschlüsse und dringt in die Häuser selbst ein, welche es dann fast unbewohnbar macht. Selbst im allergünstigsten Falle, wenn die Flüssigkeit sich ganz oxydirt hat, macht sie durch ihre Kalksalze das Brunnenwasser übermäßig hart.

Auf die mit der Aufspeicherung der Sodarückstände verbundenen Uebelstände ist man erst in neuerer Zeit aufmerksam geworden, seitdem auf der einen Seite die Zahl und der Umfang der Sodafabriken sich enorm gesteigert hat, und seit auf der anderen Seite die Aufmerksamkeit des Publicums und der Behörden auf die Reinhaltung des Bodens, des Wassers und der Luft viel größer geworden ist.

Es kann sich bei dieser Sache um zwei Fragen handeln: was man mit schon bestehenden alten Haufen thun soll, und wie man mit dem täglich neu ankommenden Rückstande verfahren soll. Selbst wenn mnn über den letzteren schon disponirt hätte, so bliebe noch das erstere, nämlich die Behandlung der Drainage aus denselben. Wir werden später sehen, was für Verfahren zur Beseitigung der gelben Laugen aus alten Sodahalden angewendet worden sind, die noch nach 25 Jahren zu großer Belästigung der Nachbarschaft dienen können (Alkali Reports **30**, 15).

Wo es sich um Verfügung über den täglich neu entstehenden Sodarückstand handelt, schlägt man sehr verschiedene Wege ein. Am radicalsten ist derjenige, welchen fast alle Fabriken am Tyne befolgen, der aber nur an den wenigen Localitäten möglich ist, die mit dem Meere in unmittelbarer naher Communication stehen. Man stürzt dort den aus den Auslaugekästen in kleine Waggons ausgeschaufelten und auf einer Eisenbahn an das Werft gefahrenen Rückstand vermittelst einer großen, auf- und abstellbaren Rinne aus starkem Eisenblech in eigens gebaute Schiffe, welche ihn dann mindestens 5 km ins Meer hinaus fahren und daselbst versenken. Der ganze Mitteltheil dieses Schiffes wird von einem nach unten verjüngten Raum, also in der Form eines enormen Mühlrumpfes (daher der englische Namen: hopper) eingenommen, welcher mit dünnem Eisenblech ausgeschlagen ist und dessen Boden von einer Anzahl von in Angeln gehenden Fallthüren gebildet wird, welche sich in dem Wasser selbst befinden. Sie werden durch Ketten und Winden aufgezogen, und bilden dann einen freilich nicht wasserdichten Boden für den Rumpf, so daß das Wasser stets in diesem steht. Der Rumpf ist außen ganz dicht in dem übrigen Schiffsraume eingelassen, so daß das Vorder- und Hintertheil und die seitlich an dem Rumpf vorbeiführenden Gänge die nöthige Schwimmkraft gewähren. Der Sodaäscher wird in das Mittel-

theil gestürzt und verdrängt dabei das Wasser durch die Fugen der Bodenthüren, natürlich nicht ganz vollständig. Auf hoher See angelangt, löst man den Vorstecker, welcher die aufgewundenen Fallthüren an ihren Ketten emporhält; sie fallen dann herab und lassen den Rückstand in das Meer stürzen, wobei man mit Stangen nachhilft; die nach unten conische Form des Rumpfes und dessen Auskleidung mit Eisen sind ebenfalls dabei behülflich. Darauf windet man die Thüren auf und kehrt nach dem Flusse zurück. Ein solcher „hopper" faßt 140 bis 300 Tonnen Sodarückstand; kleinere Fabriken werden von einer Gesellschaft bedient, welche mehrere derselben besitzt; größere Fabriken haben ihre eigenen Schiffe. Sie sind ziemlich theuer (von 20 000 bis 40 000 Mk., je nach Inhalt).

Das Wegschaffen des Sodarückstandes in das Meer ist stets eine ziemlich kostspielige Operation, welche, selbst wenn man die Kosten bis zum Werft nicht rechnet, noch ungefähr eine Mark pro Tonne calcinirter Soda kostet; bei stürmischem Wetter können überdies die Schiffe nicht in See gehen, und es entstehen große Unannehmlichkeiten. Aber ohnehin ist ja dieses Mittel, sich der Rückstände zu entledigen, den meisten Fabriken völlig verschlossen, und sie müssen andere Wege dazu aufsuchen. In einem dem Verfasser bekannten Falle, wo der Besitzer einer mäßig großen Fabrik viel Land in deren Umgebung besaß, wurde ein Stück desselben bis auf ziemliche Tiefe ausgegraben, der Boden bei Seite gelegt, das Loch bis 1 m unter der Oberfläche mit Sodarückstand ausgefüllt, der Boden wieder darauf gegeben und von Neuem angepflanzt; dann ging man zu einer neuen Stelle des Feldes über, und so fort. Man erhielt ganz gute Ernten von dem neugemachten Boden, und wurde auch durch die Drainage nicht belästigt, weil das Niveau des Rückstandes unterhalb desselben lag. Aber selbstverständlich ist auch dieses Verfahren nur ausnahmsweise anwendbar.

Ganz unzureichende Verwendungen des Sodarückstandes sind auch die von einigen Seiten vorgeschlagenen: von Juncker als Mittel gegen Hausschwamm, wozu er sich außerordentlich gut eignen soll (Polyt. Journ. **184**, 543); von Lieschning gegen die Kartoffel- und Traubenkrankheiten (Polyt. Centralbl. 1863, S. 1242); von Deacon zum Bauen, gemischt mit Sand (Polyt. Journ. **162**, 279); von Kuhlmann ebenso zusammengemahlen mit Schwefelrückständen (Polyt. Journ. **162**, 46; Wagner's Jahresb. 1861, S. 175); von Barrentrapp zur Herstellung von Fußwegen, als Unterlage für den Schotter der Chausseen, an Stelle des Schotters selbst zur Ausfüllung zwischen den Eisenbahnschienen etc. (Polyt. Journ. **158**, 420); vom Verfasser für Flaschenglas (Polyt. Journ. **216**, 375). Die Verwendung des Rückstandes in den Fabriken selbst zu Fußböden u. dergl. ist wohl schon längst vor diesen Vorschlägen geschehen; man mischt ihn aber dazu nicht mit irgend einem anderen Materiale, sondern breitet ihn in ganz dünnen Schichten aus, giebt viel Wasser zu, so daß er einen Brei bildet (zuweilen setzt man diesem etwas Salz zu) und schlägt diesen mit Schaufeln ganz dicht und flach zusammen; er muß einige Tage nicht betreten werden, um hinreichend durch Oxydation zu erhärten. Solche Fußböden werden allerdings hart genug für gewöhnlichen Gebrauch, vermögen aber schon den Verkehr mit Schiebekarren nicht zu ertragen, und sind ausschließlich unter Dach brauchbar; im Freien werden sie durch den Regen bald in eine kothige Masse verwandelt, in welcher gelbe und braune

Lachen von Schwefellaugen stehen. Auch frei stehende Mauern daraus, welche man leicht wie Pisé zwischen Brettern aufführen kann, verwittern bald und werden baufällig. Aus diesem Grunde können sie auch zu den oben vorgeschlagenen Verwendungen oft nicht benutzt werden; am wenigsten zu eigentlichen Bauten. Auch zu Aufschüttungen dürfen sie nur an solchen Stellen benutzt werden, wo eine Verunreinigung der Wasserläufe durch Schwefellauge nicht zu befürchten steht; wenn dies ausgeschlossen ist, so kann man selbst Wohnhäuser darauf errichten, da bei Schutz vor dem Wetter die einmal erhärteten Rückstände völlig unschädlich sind. Wenn man aber darauf baut, ehe die Oxydation weit genug vorgeschritten ist, so können durch die Ausdehnung in Folge von Gypsbildung unangenehme Hebungen des Baugrundes eintreten, welche die Stabilität der Gebäude gefährden.

Als Dünger kann man frischen Sodarückstand überhaupt nicht verwerthen; im Gegentheil tödtet er die Pflanzen. Erst nach völliger Oxydation, wenn er in hellgelben oder weißen Sodagyps verwandelt ist, kann man ihn aufs Feld bringen, wo er auch dann von sehr geringem Werth ist.

Nach einem englischen Patente von A. Smith (23. October 1845) soll man verwitterten Sodagyps statt Kreide in dem Sodaschmelzproceß anwenden. Mit irgend welchem Erfolg ist dies nur mit den entschwefelten Rückständen, und auch da nur in sehr beschränktem Maßstab gelungen (s. u.).

Nicht unbedeutende Mengen von Sodarückstand ließen sich vielleicht als Mörtel verwenden, worüber schon Band I, S. 309, gesprochen worden ist. Man erhält nach meinen eigenen Erfahrungen einen sehr guten, festen, ziemlich hydraulischen Mörtel durch Vermahlen von 20 Thln. Sodarückstand mit 40 Thln. Steinkohlenasche, 6 bis 8 Thln. Kalkhydrat und so viel Wasser, bis das Ganze zu einer zähen Masse von der Consistenz des Glaserkittes geworden ist. Dieser Mörtel, der ohne Vermischung mit Sand gebraucht wird, kann einige Tage aufbewahrt werden, ehe man ihn verwendet. Gegenüber dem gewöhnlichen Kalkmörtel hat er den Vorzug eines schnellen Erhärtens, großer Festigkeit und hydraulischer Eigenschaften, aber den Nachtheil einer schwarzgrauen Farbe und längere Zeit wiederkehrender Auswitterungen von Salzen, die seine Anwendung denn doch sehr beschränken.

Man hat ferner vorgeschlagen, den Sodarückstand nach dem Glühen, Auswaschen und Mahlen als Beimischung zu Thon für Portland-Cement zu brauchen. Aber das käme nicht nur durch obige Behandlung zu theuer, sondern ein brauchbarer Cement läßt sich mit solchem Material überhaupt gar nicht machen; nicht einmal mit dem nach Schaffner oder Mond entschwefelten (s. u.).

Kingzett (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 81) will Sodarückstand an der Luft trocknen, fein mahlen und mit geschmolzenem Steinkohlentheerpech zu Asphaltpflaster verarbeiten.

Brock (Engl. Pat. Nr. 473, 1882) will den Sodarückstand in Flammöfen rösten, dann pulverisiren und als Dünger verwenden.

Hanson (Engl. Pat. Nr. 9587, 1884) will Sodarückstand oder eine „Abkochung“ davon, oder „gelbe Laugen“ zur Deodorisation von Jauche verwenden!

Zur Bekämpfung von Traubenkrankheiten, wie des Oidiums, der Peronospora und der Phylloxera, sind Sodarückstände in fein vertheilter Form

oder auch die daraus dargestellten Laugen mehrfach vorgeschlagen worden, aber ohne größeren Erfolg. Vergl. z. B. Duponchel (Compt. rend. 101, p. 898) und das französische Patent von Lunge und Oettli Nr. 166 021, vom 19. December 1884.

Die rationellste Verwendung des Sodarückstandes ist jedenfalls die, welche sich auf seinen Gehalt an Schwefel gründet. Der sämmtliche Schwefel, welcher in den Cyclus der Sodafabrikation als gediegener (sicilianischer) Schwefel oder Schwefelkies eingetreten ist, geht im Laufe der Fabrikation verloren; abgesehen von dem, was während der Schwefelsäurefabrikation in die Luft gehen mag, erscheint der kleinere Theil desselben in der calcinirten Soda und den anderen Handelsformen der Soda als Sulfat wieder, welches daselbst nur als Verunreinigung anzusehen ist; der größere Theil aber, 80 Proc. oder bei Cylinderöfen bis 90 Proc. des Schwefels, findet sich im Auslaugerückstande, wo ja eben alle beschriebenen Unannehmlichkeiten durch die Gegenwart des Schwefels hervorgebracht werden. Nichts liegt also näher, als das Streben, den Schwefel im Sodarückstande wieder nützlich zu verwerthen, und dies kann in verschiedener Weise geschehen, theils so, daß Schwefelverbindungen oder daß Schwefel selbst daraus erhalten wird.

Wir werden die verschiedenen Verfahren in folgende Klassen eintheilen:

I. Verwerthung des Schwefels durch Bindung an Eisen (künstlicher Pyrit) oder auf anderen, nicht unter die folgenden Klassen zu bringenden Wegen.

II. Theilweise Gewinnung des Schwefels durch absichtlich beschleunigte Verwitterung („Oxydation") der Sodarückstände, Auslaugung und Zersetzung der Laugen mit Säuren. Hieran schließt sich auch die Gewinnung von Natriumthiosulfat („Antichlor") aus oxydirten Rückständen.

III. Verwandlung des Schwefels in Schwefelwasserstoff und Verwerthung des letzteren.

I. Verschiedene Vorschläge zur Verwerthung des Schwefels der Sodarückstände.

Interessant, obwohl praktisch nicht erfolgreich, ist der Versuch von J. L. Bell, aus Sodarückständen und Pyritabbränden einen künstlichen Pyrit zu erzeugen (Patent vom 17. Nov. 1852; ausführliche Mittheilung in Transact. Newcastle Chem. Soc. 1869, p. 117). Die beiden Materialien wurden in einem eigens erbauten Hochofen mit Koks als Brennmaterial und mit gewöhnlichem Thon als Zuschlag (um mit dem Kalk der Sodarückstände eine leichtflüssige Schlacke zu bilden), unter Anwendung von auf 350° erhitzter Gebläseluft geschmolzen; man konnte sogar einen Theil des Thones und der Koks durch die Asche von den Sodaschmelzöfen &c., welche beides enthält, ersetzen. Man erhielt auch in der That ein Schwefeleisen, welches ganz ebenso, wie das Roheisen in einem gewöhnlichen Hochofen, von Zeit zu Zeit abgestochen wurde; aber Schwierigkeiten in der Anwendung von feuchten, pulverigen Sodarückständen, deren Trocknung der Kostenpunkt nicht gestattete, und vor allem die schnelle Zerstörung der Hochofenrast und des Gestelles

führten nothgedrungen dazu, das Verfahren einzustellen. Man stellte übrigens damit längere Zeit 70 Tonnen künstlichen Pyrit pro Woche dar, mit einem Aufwande von 75 Proc. Koks vom Gewichte des Pyrits, und Gesammtkosten (wenn alles gut ging) von $12^1/_2$ bis 15 Sh. pro Tonne. Bei der Operation entwickelte sich selten schweflige Säure, öfters jedoch Schwefelwasserstoff, aus der Gicht. Die erhaltene Schlacke war meist stark eisenhaltig, da man den Ofen mit ziemlich starken Gichten von Sodarückstand und Pyritabbrand, und mithin nicht sehr heiß gehen lassen mußte, um nicht neben dem Pyrit viel weißes Roheisen mit 2 bis 2,9 Proc. Schwefel, also unbrauchbar als solches, zu bekommen. Der „künstliche Pyrit" selbst war auswendig stets schwarz, auf dem Bruche aber oft dunkel bronzefarbig mit metallischem Glanz und etwas krystallinischer Structur. Sein Schwefelgehalt schwankte zwischen 25,5 und 33,2 Proc.; im Durchschnitt war er 30,63 Proc. Daneben war auch stets Sauerstoff (etwa 4 Proc.) zugegen, weil man den Ofengang nicht bis zu völliger Reduction treiben durfte. Man erhielt auf diese Weise 62 Proc. des in den Sodarückständen und Abbränden zusammen enthaltenen Schwefels als „künstlichen Pyrit". Dieser zeigte sich jedoch keineswegs sehr brauchbar in den Pyritöfen, in Folge seiner dichten Textur, und heutzutage würde man ein solches Product sicher nicht einmal brennen wollen, wenn man es umsonst hätte; man konnte kaum die Hälfte des Schwefels darin verbrennen und mußte „coal brasses" (Markasit aus der Steinkohle) mit dazu nehmen. An der Luft zerfiel der „künstliche Pyrit" in Pulver und mußte auf ganz besondere Weise behandelt werden. Nachdem 4000 bis 5000 Tonnen davon dargestellt worden waren, wurde die ganze Sache aufgegeben, weil der Preis des natürlichen Pyrits von seinem früheren hohen Stande gefallen war und man nicht mehr mit ihm concurriren konnte.

Delanoue (Compt. rend. **60**, 702; Wagner's Jahresber. 1854, S. 60) schlug vor, die Sodarückstände mit Wasser und Schwefel zu kochen, um das unlösliche Schwefelcalcium in lösliches CaS_2 zu verwandeln und die Lösung in der Heilkunde zur Bereitung von Schwefelwässern, zum Schwefeln des Weinstockes gegen die Traubenkrankheit (S. 713), zum Ausfällen des Kobalts und Nickels bei deren Verhüttung rc. zu verwenden.

Ward (Patent vom 11. Sept. 1862; Wagner's Jahresb. 1863, S. 246) will aus Sodarückstand durch Glühen mit gewöhnlichem Natriumsulfat eine Doppelverbindung von Natrium und Calcium darstellen, welche in manchen Fällen die Soda ersetzen könne.

Löwig hat nach einer undatirten Mittheilung von Gundelach an Scheurer-Kestner (Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, 28. févr. 1868) vorgeschlagen, die Sodarückstände mit einer Lösung von Eisenchlorür zu behandeln; das Schwefeleisen wird in Ziegelformen gepreßt und der Luft ausgesetzt, wobei sich eine Mischung von Eisenoxyd und Schwefel bildet; das Product wird mit Zusatz von metallischem Eisen in Salzsäure aufgelöst, um wieder Eisenchlorür zu bilden, und der Schwefel im Rückstande erhalten.

D. B. Hewitt (englisches Patent vom 20. Februar 1877) mischt die Sodarückstände mit Kieselsäure und erhitzt die Mischung in einem Ofen vermittelst eines heißen Luftstromes. Es bildet sich ein Calciumsilicat und der Schwefel

wird in Form von schwefliger oder Schwefelsäure ausgetrieben, welche auf geeignete Weise aufgefangen und verwendet werden.

Bornträger (Deutsch. Pat. Nr. 15 757) will die Sodarückstände mit Wasser und Kiesabbränden unter Dampfdruck behandeln und das entstehende Schwefeleisen durch Abrösten auf reine Schwefelsäure verwerthen (vergl. Bell, S. 714).

Cook (Engl. Pat. Nr. 7731, 1884) will Sodarückstände zur Zerstörung der schwefligen Säure im Hüttenrauch verwenden, indem er diesen durch mit Sodarückstand beschickte Kammern leitet. (Augenscheinlich wird hierbei, neben ein wenig Schwefel, viel freier H_2S entstehen, und wird somit die Calamität sicher nur vergrößert werden.)

Schwefelnatrium wird aus Sodarückstand nach folgenden Verfahren erhalten. Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim (Deutsch. Pat. Nr. 20 907) behandelt sie mit der dem CaS äquivalenten Menge von Natriumsulfat und wenig Wasser unter einem Dampfdruck von fünf Atmosphären und trennt die Na_2S-Lauge von dem gebildeten Gyps. Helbig (Deutsch. Pat. Nr. 20 948) kocht Rohsoda oder Sodarückstand mit einer dem CaS äquivalenten Menge von Soda oder Rohsoda. Das englische Patent dafür (Nr. 1753, 1882) ist in Weldon's Namen entnommen worden. Man kann in der That auf diesem Wege leicht beliebige Mengen von Schwefelnatrium gewinnen, die krystallisirt erhalten und in der Gerberei verwendet werden.

Die Verwendung des Leblanc-Sodarückstandes zur Austreibung von Ammoniak aus den Mutterlaugen der Ammoniaksodafabrikation bildet den Gegenstand vieler Patente und sehr ausgedehnter, im größten Maßstabe angestellter Versuche von Parnell und Simpson, worüber erst im nächsten Bande berichtet werden kann, da dies mit der Ammoniaksodafabrikation innig zusammenhängt.

II. Gewinnung von Schwefel (und Natriumthiosulfat) aus verwittertem Sodarückstand.

Das erste Patent dieser Art scheint dasjenige von T. H. Leighton (April 1836) zu sein; er überließ die Sodarückstände längere Zeit der freiwilligen Oxydation an der Luft, laugte sie dann aus und fällte aus der erhaltenen Lauge den Schwefel durch Salzsäure (siehe unter anderen Wagner's Jahresb. 1868, S. 176, wo aber durch einen Druckfehler 1863 statt 1836 steht). In dieser rohen Weise konnte kein großer Erfolg erzielt werden.

W. S. Losh patentirte am 6. Juli 1852 die Darstellung von Natriumthiosulfat aus oxydirten Sodarückständen. Sein Verfahren, sowie die übrigen zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium werden bei der Behandlung dieses Salzes näher besprochen werden.

E. Kopp veröffentlichte 1858 (Bull. Soc. industr. Mulhouse 1858, p. 143; Wagner's Jahresber. 1858, S. 92) ein Verfahren, um aus Sodarückständen durch Einwirkung von schwefliger Säure Thiosulfate zu gewinnen (siehe später bei diesem).

Townsend und Walker (Patent vom 11. December 1860; Wagner's Jahresb. 1861, S. 172) benutzen zunächst die oxydirten Rückstände auch zur Thiosulfatfabrikation; außerdem aber lassen sie schon auf die gelben Schwefellaugen die sauren Manganrückstände der Chlorfabrikation einwirken und geben überhaupt die Grundzüge der sämmtlichen späteren, besser ausgearbeiteten und erfolgreicheren Schwefelregenerationsverfahren; auch beschreiben sie die Vorgänge bei der Oxydation des Sodarückstandes und die allmälige Bildung verschiedener Producte in ganz richtiger Weise.

Jullion (Patent vom 9. Februar 1861) geht einen bedeutenden Schritt weiter; er sättigt die gelben Laugen mit schwefliger Säure und die entstehende Lösung von Calciumthiosulfat mit Salzsäure; auch schlägt er vor, die gelben Laugen mit Pyritstaub einzudampfen und dann das Ganze im Pyritofen zu verbrennen.

Noble (Patent vom 6. Juli 1861; Wagner's Jahresb. 1862, S. 201) beschreibt ebenfalls die Oxydation der gelben Laugen, die Behandlung derselben in einem Scrubber mit schwefliger Säure und die Verwerthung der daraus resultirenden Lösung von Calciumthiosulfat entweder auf Natriumthiosulfat durch Soda oder auf Schwefel durch Zusatz von Salzsäure, wobei er auch schon vorschreibt, daß man hinreichend frische gelbe Schwefellaugen zusetzen solle, um die entstehende schweflige Säure zu sättigen.

Mawdsby und Macfarlane (Engl. Pat. Nr. 11 178, 1885) wollen die aus oxydirtem Sodarückstand erhaltenen gelben Laugen mit den Eisenchlorür-Mutterlaugen von der nassen Kupferextraction (Bd. I, S. 761) behandeln. Der aus 70 Proc. FeS und freiem 30 procentigem Schwefel bestehende Niederschlag soll gewaschen und getrocknet werden, worauf man zuerst bei Luftabschluß den freien Schwefel abdestillirt, dann bei Luftzutritt das Schwefeleisen zu SO_2 verbrennt, die wie gewöhnlich verwerthet wird und im Rückstande ein als Farbe verwerthbares Eisenoxyd erhält.

Geradezu ergötzlich ist ein 1887 (!) genommenes englisches Patent von Hanson (Nr. 10 818), wonach man Sodarückstand an der Luft liegen lassen soll, bis das Schwefelcalcium in Sulfit oder Thiosulfat übergegangen ist, worauf man den Rückstand mit Salzsäure behandelt und das sich entwickelnde Schwefeldioxyd in Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet (vergl. auch den Vorschlag desselben „Erfinders", den Sodarückstand zur Deodorisation von Jauche anzuwenden, S. 713).

Das einzige Verfahren der Art, das neben demjenigen von Schaffner und Mond (und erst einige Jahre nach diesen) in praktische Verwendung gekommen ist, ist dasjenige von E. Kopp, Buquet und P. W. Hofmann, das dem letzteren im Jahre 1866 patentirt wurde und eine Reihe von Jahren zu Dieuze (sonst anscheinend nirgends) ausgeführt worden ist. Es ist in der ersten Auflage dieses Werkes 2, 605 bis 611 ausführlich beschrieben, mit Quellenangaben, kann aber hier nicht genauer behandelt werden, da es darauf beruhte, daß damals die sauren Manganlaugen von der Chlordarstellung als werthloser und gesundheitsschädlicher Abfall betrachtet werden mußten und deshalb ihre Mitwirkung bei der Schwefelregeneration ohne Wiedergewinnung des Mangans angängig erschien.

Man beförderte nämlich die Oxydation der Sodarückstände in Haufen durch Befeuchtung mit neutralisirten Manganlaugen, erhielt daraus „gelbe Laugen“ von verschiedener Beschaffenheit und behandelte diese mit weiterer Manganlauge; das dabei entstehende Schwefelmangan wurde verbrannt und die Gase in Schwefelsäurekammern geführt. Dabei sollte man, in sehr complicirter Weise, freien Schwefel, Schwefelsäure und regenerirten Braunstein bekommen, in allen Fällen aber nur aus einem Theile der ursprünglich angewendeten Materialien. Dieses Verfahren hat einige Jahre lang in Dieuze gearbeitet, ist aber auch dort schon etwa vor 20 Jahren aufgegeben worden.

Obwohl, wie wir gesehen haben, von Leighton an eine ganze Anzahl von Patenten genommen worden waren, welche die Regeneration des Schwefels der Sodarückstände zum Zwecke hatten, so vermochte doch keine der vorgeschlagenen Methoden dies auf ökonomischem Wege zu thun. Dies gelang erst ungefähr zu gleicher Zeit (um 1861) M. Schaffner und L. Mond, welche unabhängig von einander arbeiteten und zu einem im Einzelnen ziemlich verschiedenen Verfahren kamen. Von den englischen Patenten ist das früheste das von Mond (13. Aug. 1862) für die Oxydation auf Horden; dann dasjenige Mond's für Oxydation durch einen Luftstrom in den Auslaugekästen selbst (8. Sept. 1863); dann folgt das von Schaffner (23. Sept. 1865); zuletzt das von P. W. Hofmann (8. Oct. 1866). Das Mond'sche Verfahren war lange Zeit das in England ausschließlich (übrigens nur von wenigen Fabriken) angewendete; in Deutschland war gewöhnlich eine Combination seines Verfahrens mit dem Schaffner'schen in Gebrauch.

In der ersten Auflage dieses Werkes (S. 576) sind die Belege dafür angeführt, daß Schaffner schon ein Jahr vor Mond die Beschreibung seines Verfahrens nach England geschickt hatte; ebenso dafür, daß es ganz und gar unberechtigt ist, Mond's Erfindung seinem vormaligen Vorgesetzten Guckelberger zuzuschreiben. Guckelberger's eigene (nie veröffentlichte) Versuche haben augenscheinlich kein brauchbares Ergebniß geliefert.

Obwohl Schaffner und Mond nicht nur, worüber nicht der mindeste Zweifel herrscht, ihre Ideen ganz unabhängig von einander gefaßt und entwickelt haben, sondern auch dabei auf den ersten Blick sehr verschiedene Wege eingeschlagen haben, so besteht doch eine enge Verwandtschaft zwischen ihrem Verfahren, was sich am besten dadurch ausweist, daß wohl nirgends auf die Länge genau nach dem einen oder dem anderen gearbeitet worden ist, daß man vielmehr die besten Züge beider zu combiniren gesucht hat. Dies ist gerade dadurch ermöglicht worden, daß die Grundideen denn doch beiden Verfahren gemeinschaftlich sind und sich in folgenden auf einander folgende Operationen unterbringen lassen:

1. Künstliche Beförderung der Verwitterung („Oxydation“) des Sodarückstandes.
2. Gewinnung von „gelben Laugen“ aus den verwitterten Rückständen.
3. Oeftere Wiederholung der beiden obigen Processe.
4. Zersetzung der Schwefellaugen durch Säure in der Art, daß ihr sämmtlicher Schwefel (außer dem der Sulfate) als solcher frei wird.
5. Reinigung dieses Schwefels von Gyps und Schmelzen desselben.

Die Operationen 1 bis 3 wurden in England ausschließlich nach Mond, in Deutschland meist als Combination beider Verfahren ausgeführt. Für Nr. 4, die Zersetzung der Schwefellaugen mit Säure, hat sich das Mond'sche Verfahren allgemein eingeführt, für Nr. 5 dagegen das Schaffner'sche.

Es wird sich empfehlen, im Folgenden nicht die beiden Verfahren, so wie sie ursprünglich patentirt waren, für sich zu beschreiben, sondern die einzelnen Operationen nach einander zu behandeln und nur so weit näher zu beschreiben, als das eine oder das andere Verfahren auf die Länge zur allgemeinen Ausführung gekommen ist. Wir werden uns aber hierbei auch viel kürzer fassen müssen, als dies in der ersten Auflage S. 577 bis 605 geschehen war, weil inzwischen durch das Verfahren von Claus und Chance die Wiedergewinnung des Schwefels in ein ganz anderes Stadium getreten ist und die Verfahren von Mond (und Schaffner) aus England und Frankreich ganz verdrängt hat, während auch in Deutschland dieselben an Bedeutung sehr verloren haben.

1. Oxydation und Auslaugung der Sodarückstände.

Obwohl wir durch die Untersuchungen von Divers (S. 708) wissen, daß der erste und wesentlichste Vorgang bei der Verwitterung des Sodarückstandes eine Hydratation ist, so werden wir doch den Ausdruck „Oxydation“ hier beibehalten, nicht nur, weil die Erfinder ihn nach den damaligen Anschauungen für den allein richtigen hielten und ihn in die Technik bleibend eingeführt haben, sondern auch darum, weil in der That bei der praktischen Ausführung neben der Hydratation auch sofort die Wirkung des Luftsauerstoffs zur Erscheinung kommt, und der an sich zutreffendere Ausdruck „Verwitterung“ für so beschleunigte Processe, wie hier zu beschreiben, nicht üblich ist.

Schaffner (Polyt. Journ. **193**, 42) war zuerst, um 1859, auf die Idee gekommen, aus den oxydirten Sodarückständen, wie ja die Engländer schon vor ihm, unterschwefligsaures Natrium darzustellen (s. d.), indem er dieses an heißen Sommertagen als Auswitterung daran bemerkte, welche sich nach dem Abschaufeln wieder erzeugte, und die Sammlung und Reinigung des Salzes lohnend erscheinen ließ. Um geringe Mengen vorhandener Sulfide zu entfernen, setzte er etwas Salzsäure zu, da er fand, daß die Sulfide früher als das Thiosulfat angegriffen wurden. Als man nun, bei erhöhter Nachfrage, die Masse selbst auslaugte und mit Salzsäure versetzte, so zeigte sich, daß viel mehr Polysulfide darin waren, was zu reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Fällung von Schwefel führte. Dies brachte dann Schaffner auf den Gedanken, den Schwefel zur Hauptsache zu machen, und die besten Bedingungen für dessen Gewinnung zu studiren. Sehr bald kam er auf die für die Schwefelregeneration durchschlagende Thatsache, daß die Rückstände nach dem Auslaugen bei erneuter Oxydation und Auslaugung wieder brauchbare Laugen lieferten, und daß man diesen Proceß mehrmals wiederholen kann. Die erste Oxydation führte Schaffner immer in den Haufen auf der Halde aus, wozu etwa ein Monat nöthig war; die zweite und dritte Oxydation zuerst in Gruben, um die Wärme besser zusammenzuhalten, dann aber in den Auslangekästen für das Product von der ersten Oxydation mit

Hülfe warmer Kamingase, wobei man nur sechs bis acht Stunden braucht. Man erspart dadurch viel Raum und Arbeitslohn, erhält aber Laugen, welche weniger reich an Polysulfiden als die bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden sind, und mithin auch eine etwas geringere Schwefelausbeute ergeben.

Es ist möglich, daß Schaffner die Idee, die zweite und folgende Behandlung der Sodarückstände in den Auslaugekästen selbst vorzunehmen, dem inzwischen entwickelten Mond'schen Verfahren entnommen hat. Was aber die erste Oxydation betrifft, so ist er nicht nur selbst bei der freiwilligen Verwitterung auf der Halde geblieben, sondern auch einige der tüchtigsten deutschen Fabrikanten sind hierbei stehen geblieben, weil sich dabei bessere Laugen ergeben, als wenn man nach Mond gleich von vornherein den Sodarückstand „bläst"; für so große Verhältnisse und dabei oft beschränkte Räume, wie sie in den englischen Fabriken obwalten, wäre dies freilich kaum durchzuführen gewesen. Umgekehrt kann man bei sehr schlammigen Rückständen, wie sie z. B. durch sehr gründliches Auslaugen entstehen (S. 512), die erste Oxydation nur nach Schaffner vornehmen.

Das Schaffner'sche Verfahren ist im Einzelnen folgendes (nach Schaffner's eigener Beschreibung in Wagner's Jahresb. f. 1868, S. 185, besonders aber nach dessen persönlichen Erläuterungen bei einem Besuche des Verfassers in Außig im September 1877 und seither erhaltenen freundlichen Mittheilungen). Die erste Arbeit ist die Oxydation der Sodarückstände und Darstellung der schwefelhaltigen Laugen. Die Sodarückstände werden aus den Auslaugekästen für Rohsoda feucht abgefahren und über eine etwa 3 bis 4 m hohe Mauer gestürzt, welche sich entlang dem Fabrikgebäude im Freien hinzieht, mit einer parallel der Mauer verlaufenden Hundebahn, an welcher Mauer die Rückstände also, mit ihrer natürlichen Böschung nach außen gekehrt, in großen Haufen zu liegen kommen. Durch die Einwirkung der Luft und die dabei eintretende Oxydation des Schwefelcalciums erwärmt sich der Haufen nach einiger Zeit. Zuerst bilden sich hauptsächlich Polysulfüre, später mehr Thiosulfat. Wie lange man dieses Stadium andauern lassen soll, ist Sache der Erfahrung; als praktisches Kennzeichen, ob der Haufen „reif" ist, dient es, wenn derselbe im Innern eine gelbgrüne Farbe angenommen hat. Gewöhnlich wird dieses Stadium in etwa drei Wochen erreicht; man läßt während dieser Zeit die Masse ruhig liegen, ohne sie umzuwenden. Erst wenn sie „reif" ist, wird sie aufgehackt, die größeren Stücke zerschlagen, und das Ganze zur besseren Oxydation noch 24 Stunden liegen gelassen, worauf es zum Auslaugen kommt. Da übrigens inzwischen schon durch das Regenwasser eine unfreiwillige theilweise Auslaugung eingetreten ist, so ist der Boden so angelegt, daß alle atmosphärischen Niederschläge sich in einer tiefen Grube sammeln müssen, aus welcher die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit aufgepumpt und statt frischen Wassers zum Auslaugen der oxydirten Masse verwendet wird. Dieses selbst findet in eisernen Behältern statt, welche ähnlich denjenigen für rohe Soda durch Uebersteigröhren mit einander verbunden sind, so daß je drei zusammen arbeiten, und man nur starke Laugen erhält.

Es ist eine große Anzahl solcher Systeme vorhanden, welche sich in einer langen Reihe parallel der oben erwähnten Wand und den sich oxydirenden Haufen hinziehen, aber so niedrig liegen, daß man die oxydirte Masse direct hineinstürzen

kann. Die hier gewonnenen Laugen kommen zur weiteren Verarbeitung; der unlösliche Rückstand wird aber noch weiter oxydirt. Früher geschah dieses in Gruben, welche neben den Laugereibassins angelegt waren, und da die Wärme daselbst besser zusammengehalten wird, so ging die Oxydation bedeutend schneller vor sich als das erste Mal. Jedoch verursachte dieses Verfahren sehr viel Arbeit, indem man immer wieder die Masse in die Laugereikästen zurückbringen mußte, u. s. f. Schaffner ging daher dazu über, ähnlich wie Mond dies von vornherein gethan hatte, die späteren Oxydationen gleich in den Auslaugekästen selbst vorzunehmen, wozu diese sämmtlich vermittelst Zweigröhren mit einer Luftleitung in Verbindung stehen, in welche durch ein Ventilatorgebläse ein starker Luftstrom eingeblasen wird. Zur Beförderung des Processes entnimmt Schaffner in der kälteren Jahreszeit die Luft nicht der Atmosphäre, sondern benutzt ziemlich (aber nicht zu sehr) warme Kamingase, deren Kohlensäure den Proceß gleichfalls fördert. Nach acht- bis zehnstündigem Einblasen von Luft geht die Oxydation nicht mehr weiter; man hält jetzt damit inne, laugt wieder aus, oxydirt die rückständige Masse von Neuem durch einen Luftstrom und wiederholt überhaupt den Proceß des Oxydirens und Auslaugens sechsmal. Trotzdem wird in allen sechs Operationen mit künstlich beförderter Oxydation nur ein Drittel des gewinnbaren Schwefels erhalten; zwei Drittel erhält man bei der ersten Oxydation in Haufen.

Es entstehen nämlich bei der freiwilligen, langsamen Oxydation viel mehr Polysulfüre, dagegen bei der forcirten Oxydation mehr Thiosulfat, daneben auch namentlich mehr Sulfit und Sulfat, deren Schwefel ganz verloren geht. Schon aus diesem Grunde zieht Schaffner es vor, die erste Oxydation nicht gleich in den Auslaugekästen der Rohsoda vorzunehmen, weil man eben dabei bedeutend weniger Schwefel als beim Oxydiren an freier Luft gewinnt; namentlich aber auch um die Auslaugung der Soda nicht zu compliciren und die Gefahr einer Verunreinigung der Sodalaugen mit Schwefellaugen zu vermeiden. Auch können nur sehr wenige Fabriken den Platz erübrigen, um die Behälter für die Sodalaugerei so zu vermehren, daß darin außer der Sodalaugerei selbst noch sechs oder sieben Oxydationen und Auslaugungen des Rückstandes vorgenommen werden können; man wird also lieber den Rückstand ein- für allemal ins Freie schaffen, dort in Haufen langsam oxydiren lassen, was keine Arbeit kostet, und dann die Oxydationen und Laugerei für Schwefellaugen in besonderen Apparaten vornehmen, welche gleichfalls im Freien stehen, wobei man also meist mit dem Raume nicht zu geizen braucht.

Mond hatte anfangs versucht (Tiemann in Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung **1**, 480), die Oxydation des Sodarückstandes dadurch zu beschleunigen, daß er ihn in Fässern mit durchlöchertem Boden einem aufsteigenden Luftstrome aussetzte. Später breitete er ihn in dünnen Schichten auf Horden aus; dieses Verfahren ließ er sich 1861 in Frankreich patentiren und führte es auch in Utrecht aus. Dann aber fand er, daß die in England nach dem sogenannten Shanks'schen Verfahren (oben S. 500 ff.) erhaltenen Rückstände wegen ihrer porösen Beschaffenheit sich zum directen Durchpressen mittelst eines Ventilators eigneten und nahm hierauf am 8. September 1863 ein englisches Patent.

Die wichtigsten Mittheilungen über sein Verfahren sind in folgenden Publicationen enthalten: Chem. News **16**, 27, 41; **18**, 157; Mond, On the Recovery of Sulphur from Alkali Waste (Transactions on the Newcastle Chemical Society, May 1869).

Die hier gegebene Beschreibung basirt aber mehr auf der praktischen Ausführung des Verfahrens, welches der Verfasser unter Mond's Leitung in seiner Fabrik einrichtete und mehrere Jahre lang in Betrieb stehen hatte[1]).

Der augenfälligste Unterschied des Mond'schen Verfahrens von denjenigen von Schaffner und Hofmann ist der, daß bei dem ersteren die Sodarückstände gleich in den Auslaugekästen verbleiben und in diesen selbst der Oxydation ausgesetzt werden, daß also die Rückstände die Fabrik erst verlassen, wenn sie entschwefelt sind, und der ganze Proceß zu einem continuirlichen, mehr fabrikmäßigen als die Oxydation in Halden wird. Die Zahl der Auslaugekästen muß zu diesem Zwecke mindestens um das $1^1/_2$fache vermehrt (also z. B. von vier auf zehn gesteigert) werden; besser wird man noch mehr als dieses Verhältniß haben, wie wir unten sehen werden. Außerdem müssen die Kästen auch noch mit gewissen anderen Einrichtungen für diesen Zweck versehen sein. Sie haben nämlich jetzt drei Functionen hinter einander zu versehen: 1. die gewöhnliche Sodalaugerei; 2. die Oxydation der bei dieser verbleibenden Rückstände; 3. die Auslaugung der gebildeten Schwefelverbindungen; die Functionen 2 und 3 müssen abwechselnd dreimal, besser viermal oder noch öfter hinter einander ausgeführt werden.

Zunächst ist es nöthig, die Kästen so einzurichten, daß man die in ihnen enthaltene Flüssigkeit völlig ablassen kann; etwa in ihnen zurückbleibende Schwefellaugen würden die darauf folgende Sodalaugerei im höchsten Grade verunreinigen. Wenn also die Böden der Kästen nicht schon von vornherein nach der Hahnseite geneigt und die Hähne so angelegt sind, daß man sämmtliche Flüssigkeit durch sie abziehen kann, so muß man einen geneigten falschen Boden von Ziegeln in Cement hineinlegen, welcher dieselbe Wirkung hat. Nach jedesmaliger Beendigung der Schwefellaugerei müssen die Siebböden aufgehoben und dieselben sowie der ganze Kasten durch einen kräftigen Wasserstrahl und Scheuern mit Besen und dergleichen bis auf alle Ecken und Winkel gereinigt werden. Da dies etwas umständlich ist und man sich doch nicht stets auf die völlige Reinigung der Kästen verlassen kann, wie man an der Qualität der Soda bald merkt, so sind manche Fabriken dazu übergegangen, die Sodalaugerei von der Regenerirungsarbeit ganz zu trennen, in der Art, daß die Soda-Auslaugekästen über diejenigen für den Schwefelproceß aufgestellt werden und in ihrem Boden eine große Oeffnung angebracht wird, durch eine von unten zugängliche Fallthür wasserdicht verschließbar, mit welcher eine von oben herausnehmbare Siebplatte des Siebbodens correspondirt; nach Beendigung der Sodalaugerei und Ablassen des Wassers öffnet man die Fallthür

[1]) Ein von Mond in Widnes beschäftigter Arbeiter, B. Jones, nahm am 25. Mai 1864 ein Patent auf eine „Verbesserung", welche jedoch keinen Erfolg hatte. Sie bestand darin, statt Luft in den Sodarückstand Dampf einzublasen, bis dessen Temperatur auf 93° käme, dann mit Wasser und Dampf auszulaugen, wieder dem Dampf und der Luft auszusetzen und so fort.

im Boden, entfernt die lose Siebplatte und schaufelt die Rückstände hinunter in die Schwefel-Laugereikästen.

In diesem Falle braucht man natürlich die eigenthümlichen Einrichtungen der letzteren in den oberen Kästen nicht anzubringen; wo aber alle Kästen (wie früher immer und jetzt noch meistens) auf einem Niveau stehen, muß man sämmtliche Kästen mit allen Einrichtungen versehen.

Außer der vollständigen Ausstattung der englischen Sodalaugerei, so wie sie auf S. 503 ff. beschrieben worden ist, also Doppelboden, Uebersteigröhren, Aus-

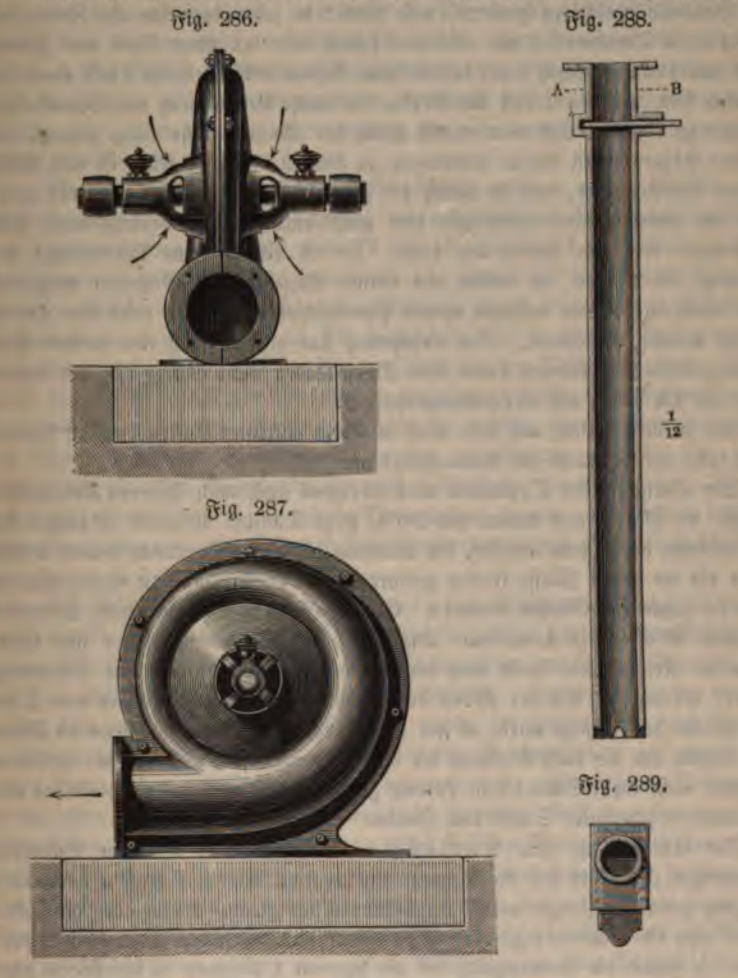


Fig. 286. Fig. 287. Fig. 288. Fig. 289.

laufröhren, Bodenhähne und Wasserröhren, haben die Mond'schen Gefäße noch folgende Theile: eine Einrichtung zum Einblasen der Luft und eine solche zum Auslaugen der Schwefellaugen. Zum Erzeugen eines gepreßten Luftstromes dient ein Schiele'scher geräuschloser Ventilator, wie ihn die Figuren 286 u. 287

von vorn und von der Seite zeigen; ein solcher von 0,61 m Durchmesser genügt für kleinere, einer von 0,91 m Durchmesser für die größten Fabriken; die Triebkraft dafür ist höchst unbedeutend (eine bis zwei Pferdestärken). Der höchste erforderliche Druck ist in der Praxis etwa 100 mm Wasser, aber 25 mm genügen schon in den meisten Fällen. Von dem Ventilator geht ein 0,204 m weites Rohr von ganz dünnem Eisenblech aus, welches am besten nach seiner Herstellung durch Vernietung verzinkt (galvanisirt) wird, wodurch die Fugen sich gasdicht schließen; dieses Hauptrohr geht hoch genug über den Auslaugekästen hin, um deren Bedienung nicht zu hindern, und sendet in jeden derselben ein Zweigrohr von 0,101 m Durchmesser ab. Es darf jedoch nur der obere Theil des Zweigrohres aus dünnem Blech sein; der in dem Kasten selbst stehende Theil muß von Gußeisen sein, um den Druck der Masse, die rauhe Behandlung mit Schaufeln &c. vertragen zu können, und man macht gleich das Gußeisenrohr lang genug, um auch das Absperrventil darin anbringen zu können. Dieses selbst ist von höchst einfacher Construction, wie sie durch die Figuren 288 und 289 erläutert wird; da es auf einen kleinen Luftverlust hier nicht ankommt, so braucht man keine kostspieligere Art von Ventil als diese. Es ist einfach eine kastenartige Erweiterung des Rohres, in welche ein kleiner Schieber von Gußeisen eingesteckt wird; durch mehr oder weniger weites Hineinschieben desselben wird der Zutritt der Luft beliebig abgesperrt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß eine weitere Verzweigung dieses Luftstromes unter dem Doppelboden nicht nöthig ist; der letztere genügt an sich völlig als Vertheilungsapparat.

Um zu beurtheilen, wie weit man in jedem einzelnen Kasten den Luftschieber öffnen solle, wendet man ein Anemometer an.

Der Fortgang der Oxydation wird übrigens auch nach äußeren Kennzeichen verfolgt: die Masse wird warm (bis 90°), stößt Dämpfe aus, und es zeigen sich erst grünliche, dann gelbe Flecken, bis allmälig die ganze Oberfläche davon bedeckt ist und bis die ganze Masse trocken geworden ist. Wollte man zu weit gehen, so würde sie sogar ins Glühen kommen. Ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff ist öfters zu bemerken. Die Dauer der Oxydation richtet sich theils nach diesen Kennzeichen, theils nach der in jeder Fabrik zu machenden Erfahrung darüber, bei welcher Art der Arbeit das Verhältniß zwischen Sulfuret und Thiosulfat gerade das richtige wird; es hat sich gezeigt, daß 14 bis höchstens 16 Stunden genügen, um die volle Wirkung der Luft hervorzurufen, und daß bei weiterem Einblasen nicht mehr Schwefel in Lösung geht, indem nur mehr Thiosulfat entsteht, daneben jedenfalls Sulfit und Sulfat.

Die Einrichtung zum Auslaugen der gebildeten löslichen Schwefelverbindungen ist, wenn für die Schwefelregeneration besondere Kästen vorhanden sind, ganz genau derjenigen von Sodaauslaugekästen gleich. Wenn aber die Sodalaugerei und die Schwefelregeneration in einem und demselben Systeme betrieben werden, so findet die Auslaugung bei der letzteren Operation in der Weise statt, daß man die Laugen durch den Bodenhahn abläßt und auf ein anderes Gefäß aufpumpt. Zu diesem Zwecke sind im Bereiche des Bodenhahnes drei mit einander parallel und an allen Kästen entlang laufende Rinnen angebracht, welche in ebenso viele Behälter führen; davon dient einer für die schwache Sodalauge

bei Beendigung der gewöhnlichen Laugerei; die zweite für schwache Schwefellauge, die dritte für starke Schwefellaugen. Die schwache Schwefellauge wird vermittelst einer Pumpe auf einen eben oxydirten, noch trockenen Kasten gepumpt, verstärkt sich, indem sie dessen Inhalt auslaugt, und fließt unten als starke Lauge ab. Dann setzt man die Auslaugung weiter mit frischem Wasser fort und fängt die resultirende Flüssigkeit als „schwache" Schwefellauge auf, wenn ihre Grädigkeit unter 8° B. fällt; wenn die Lauge nur noch 1° B. zeigt, so stellt man den Zufluß von Wasser ein.

Es liegt auf der Hand, daß dieses Verfahren viel umständlicher ist als die gewöhnliche Sodalaugerei, und theilweise darum, ganz besonders aber wegen der größeren Reinlichkeit, zieht man es neuerdings vor, die Schwefelregeneration in ganz besonderen Gefäßen vorzunehmen, wodurch freilich mehr Handarbeit verursacht wird, wodurch man aber von dem Betriebe der Sodalaugerei verhältnißmäßig unabhängig wird.

Man sollte mindestens dreimal abwechselnd oxydiren und auslaugen, besser aber viermal, und noch besser sechsmal, um möglichst viel Schwefel zu gewinnen; das Oxydiren dauert jedesmal etwa 14 bis 16 Stunden, das Auslaugen 10 bis 12 Stunden, und man kann danach für jede Fabrik die Größe und Anzahl der nöthigen Gefäße berechnen. Bei dreimaligem Oxydiren wird man factisch für den Schwefelregenerirungsproceß an sich doppelt so viel Auslaugekästen als für die Sodalaugerei brauchen, und bei öfterer Oxydation im Verhältniß mehr. Mond giebt für dreimalige Oxydation und Auslaugung 72 Stunden Gesammtzeit an, was nur $1^1/_2$mal so viel Kastenraum bedeuten würde, als für die gewöhnlich in 48 Stunden beendete Sodalaugerei an sich; im Ganzen also $2^1/_2$mal so viel Kästen als ohne den Regenerationsproceß. Ich habe jedoch gefunden, daß man dabei zu sehr beeilt wird und oft in Verlegenheit kommt, und würde jedenfalls wie oben zweimal so viel Kästen für die Regeneration mit dreimaliger Oxydation als für die Sodalaugerei vorschlagen.

Die schließlich bleibenden Rückstände sind völlig unschädlicher Natur und werden z. B. von Eisenbahnen als Ausfüllungsmaterial zwischen den Schwellen &c. gebraucht. Ein verhältnißmäßig kleiner Theil davon wurde zuweilen als Ersatz für den Kalkstein in der Sodamischung gebraucht. Immerhin wußte man nie recht, was man mit diesen Rückständen, welche im Wesentlichen aus Calciumcarbonat, Calciumsulfat (stets auch noch etwas Calciumsulfit) mit etwas Eisenoxyd, Sand, Thon und Kohle bestehen, anfangen solle. Man könnte sie jedenfalls in der oben S. 713 beschriebenen Weise als Zusatz zu Kalk brauchen, um damit einen festen, ziemlich hydraulischen und höchst billigen Mörtel darzustellen. Es ist aber häufig angestrebt worden (vgl. oben S. 713, was schon über frischen Rückstand in dieser Beziehung gesagt ist), durch Brennen dieser Rückstände direct einen Cement darzustellen, welcher, nach Analogie des Scott'schen Selenit-Mörtels, den Portland-Cement ersetzen soll. Nach Mittheilungen von Mond solle man die möglichst entschwefelten Rückstände, gemischt mit $^1/_4$ ihres Gewichtes von Steinkohlenaschen, welche Thon und etwas Koks geben, feucht, wie sie aus den Kästen kommen, in einen Schachtofen nach Art eines Kalkofens, abwechselnd mit Brennmaterial, aufgeben und brennen. Ein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt

sich beim Aufgeben, aber während des Brennens gar kein Gas. Besser wäre noch ein Schachtofen mit separater Feuerung, am besten mit Gasheizung. Man wird jedenfalls bei dieser Operation ein Gemenge von CaO und $CaSO_4$ erhalten, also ein dem Scott'schen Selenitmörtel sehr ähnliches Product. In der That soll man nach Mond durch Pulvern des Brennproductes einen sehr guten Cement erhalten, welcher schon nach acht Tagen vollständig erhärtet und eine sehr bedeutende Tragkraft besitzt; ein Würfel von 37 mm Seite aus dieser Substanz kann ein Gewicht von etwa 100 kg ertragen. Für Fundamente in feuchtem Grunde, Kunststeine 2c. sei er sehr brauchbar. Ein Uebelstand dabei sind allerdings die starken Auswitterungen von Glaubersalz, welche dieser Cement zeigt, und welche sich erst nach mehrfachem Auswaschen durch den Regen verlieren.

Schaffner (Privatmittheilung) hat ähnliche Versuche angestellt und ebenfalls einen anscheinend vorzüglichen Cement erhalten, gab jedoch weitere Versuche damit auf, als ein daraus probeweise geformtes Tempelchen mit sehr dünnen Säulchen, nachdem es längere Zeit ausgezeichnet ausgehalten hatte, plötzlich zu Pulver zerfiel. Er schreibt diesen Umstand der Oxydation des Calciumsulfits zu, welches sich dabei ausdehnt und die Masse lockert. Freilich war der Versuch absichtlich unter möglichst schwierigen Bedingungen angestellt und dürften sich nach seiner Ansicht bei Benutzung des Cementes als Verbindungsmittel keine erheblichen Schwierigkeiten zeigen. Es muß jedoch constatirt werden, daß die Benutzung der Mond'schen oder Schaffner'schen entschwefelten Sodarückstände zu Cement nie in die Praxis eingedrungen ist.

2. Die gelben Laugen und deren Zersetzung.

Die beim Auslaugen gewonnenen gelben Schwefellaugen enthalten im Wesentlichen Calciumpolysulfurete, Calciumsulfhydrat, Calciumthiosulfat und ein wenig (entsprechend dem nicht ausgelaugten Natron) von den entsprechenden Natronsalzen. Anfangs entstehen mehr die sauerstoffreichen Verbindungen, im späteren Stadium mehr die Thiosulfate. Am günstigsten ist das Verhältniß, wenn, wie Mond dies vorschreibt, 2 Mol. der Verbindungen, welche mit stärkeren Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln, auf 1 Mol. unterschwefligsaures Salz kommen. Jedenfalls läßt man aber alle Laugen in einen gemeinschaftlichen Behälter fließen und unterwirft sie alle zusammen der nächst zu beschreibenden Operation.

Folgendes ist eine im Laboratorium des Verfassers ausgeführte Analyse einer aus der Fabrik zu Außig stammenden Schwefellauge vom Vol.-Gew. 1,065.

Es waren im Liter enthalten:

		entspricht	
5,440 g	Schwefel als Sulfhydrat	entspricht	1,70 Aeq. v. Basis
8,208 „	„ „ Sulfür	„	5,13 „
1,653 „	„ „ Sulfat	„	1,03 „
16,064 „	„ „ Thiosulfat	„	5,02 „
31,365 g			12,88 Aeq. v. Basis.
17,946 g	als Polysulfurete.		

25,430 g Kalk (CaO), entsprechend 9,08 Aeq. Schwefel,
12,896 „ Natron „ 4,16 „
13,24 Aeq. v. Schwefel.

Da, wie Mond zuerst erkannt zu haben scheint, es von ungemein großer Wichtigkeit ist, daß die Schwefellaugen die richtige Zusammensetzung haben, so wird bei Mond gerade die Stärke des Luftstromes dem entsprechend regulirt, während man die Dauer der Oxydation in der Regel gleichförmig macht. Mond hat diesem Gegenstande besondere Aufmerksamkeit geschenkt und auch einfache analytische Methoden zur Untersuchung der Schwefellaugen ermittelt. Die Zusammensetzung der Laugen ist die theoretisch richtige, wenn beim Zusammenbringen mit stärkeren Säuren daraus genau $2\,H_2S$ auf $1\,SO_2$ entwickelt werden, welche im Augenblicke der Entwickelung sich gegenseitig zu $2\,H_2O + 3\,S$ zersetzen, also nur Schwefel und Wasser, ohne alle Gasentwickelung, geben. Man ermittelt nun einmal, wie viel Jodlösung (Zehntel-Normallösung) ein bestimmtes Volum der Schwefellaugen braucht, bis, nach Zusatz von Stärkelösung, eine Bläuung eintritt; zweitens, wie viel Jodlösung für dasselbe Volum gebraucht wird, nachdem man ein Zinksalz (am besten Zinkacetat) zugesetzt und den Niederschlag von ZnS abfiltrirt und ausgewaschen hat (zweckmäßiger nimmt man das doppelte Volum, setzt die Zinklösung zu, verdünnt auf 100 ccm, filtrirt durch ein trockenes Filter und verwendet 50 ccm zur Titrirung mit Jod). Im ersteren Falle bestimmt man also das Calcium- (und Natrium-)Polysulfid und Sulfhydrat, sowie das Thiosulfat, im zweiten Falle nur das letztere. Die dabei vor sich gehenden Reactionen sind folgende:

$$CaS_x + 2\,J = CaJ_2 + S_x, \quad (1)$$
$$Ca(SH)_2 + 4\,J = CaJ_2 + 2\,HJ + 2\,S, \quad (2)$$
$$2\,CaS_2O_3 + 2\,J = CaJ_2 + CaS_4O_6. \quad (3)$$

Wenn wir diese Gleichungen mit denen zusammenstellen, welche die Zersetzung durch Säuren veranschaulichen, so finden wir:

$$CaS_x + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2S + S_{x-1}, \quad (1a)$$
$$Ca(SH)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2S, \quad (2a)$$
$$2\,CaS_2O_3 + 4\,HCl = 2\,CaCl_2 + 2\,SO_2 + 2\,S + 2\,H_2O. \quad (3a)$$

Es entspricht also sowohl nach (1) als nach (2) je ein H_2S zwei J; dagegen nach (3) kommt auf ein SO_2 nur ein J. Da nun nach dem Obengesagten das theoretisch richtige Verhältniß in den Schwefellaugen zwei H_2S auf ein SO_2 ist, so folgt daraus, daß man auf vier J für das Polysulfid und Sulfhydrat nur ein J für das Thiosulfat brauchen soll. Folglich sollte das zur Titrirung der ersten Laugenprobe gebrauchte Jod fünfmal so viel betragen, als das nach der Fällung mit Zinksalz gebrauchte Jod. Genau wird dieses Verhältniß natürlich nur ganz ausnahmsweise erreicht werden; man sollte sich ihm aber stets so weit als möglich annähern; und sollte, um später ein Entweichen von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, immer eher etwas zu viel Thiosulfat in den Laugen haben als zu wenig; also die zweite Ziffer für Jod sollte eher etwas mehr als ein Fünftel von der ersten betragen.

Man kann auch leicht die Gesammtmenge des in der Lauge enthaltenen Schwefels finden und daraus die Menge der zur Fällung nöthigen Salzsäure berechnen, und zwar auf folgende Weise. Man setzt zu einer bestimmten Menge der Lauge, z. B. 3,2 ccm (= 1/10 Aeq. des Schwefels in Cubikcentimetern) etwas Stärkelösung und dann Zehntel-Normaljodlösung bis zur Bläuung. Die Flüssigkeit wird durch einen Tropfen Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt, mit etwas Lackmustinctur versetzt, was sie roth färben wird, und bis zur Bläuung mit Zehntel-Normalnatronlauge titrirt. Nach der obigen Gleichung (2) entspricht die frei gewordene Jodwasserstoffsäure und folglich die bei der letzten Titrirung gebrauchte Menge von Normalnatron der Menge des Sulfhydrates. Das Thiosulfat wird durch eine besondere Titrirung nach Fällung mit Zinklösung für sich ermittelt und nach Abrechnung beider bleibt dann nur noch das Polysulfid zurück. Wenn wir für beide Jodtitrirungen je 3,2 ccm Schwefellauge anwenden und mit Mond annehmen, daß das Polysulfid wesentlich als CaS_2 vorhanden sei (wahrscheinlich ist diese Annahme nicht richtig, wie man weiter unten sehen wird, aber für praktische Zwecke völlig ausreichend), so berechnen wir wie folgt. Wir addiren die Cubikcentimeter Jodlösung, welche für beide Titrirungen gebraucht worden sind, ziehen die gebrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Normalnatron davon ab und dividiren durch 10; dies giebt den Procentgehalt von Schwefel in der Flüssigkeit. Es liefert nämlich CaS_2 für jeden Cubikcentimeter Zehntel-Normaljodlösung 0,0032 Schwefel; $Ca(SH)_2$ nur die Hälfte davon, weshalb man die zur Neutralisation der entsprechenden HJ-Menge nöthige Natronmenge abzieht; CaS_2O_3 dagegen das Doppelte, weshalb man die bei der Titrirung für Thiosulfat allein gebrauchte Menge Jodlösung zu der für die ursprüngliche Lauge gebrauchten Menge hinzuzählt. Der gewöhnliche Gehalt der Schwefellaugen ist 4 bis 7 Proc. Schwefel.

Ein anderes Verfahren von Wählert, welches Richters beschrieben hat (Polyt. Journ. 192, 63), gestattet zwar den Schwefel der Polysulfide zu bestimmen, erfordert aber fast ebenso viele Stunden, als dasjenige von Mond Minuten zu seiner Ausführung. Er zerlegt die Lauge durch einen anhaltenden Strom Kohlensäure bis zur völligen Zersetzung der Sulfurete, bestimmt im Niederschlage den Schwefel gewichtsanalytisch nach Auflösung des Calciumcarbonats und im Filtrate das Thiosulfat durch Jodlösung. In einer besonderen Probe bestimmt er dann noch durch ammoniakalische Silberlösung die durch Säuren als H_2S entstandene Menge Schwefel.

Einige Abänderungen an den analytischen Methoden für Schwefellaugen, die jetzt kein großes Interesse mehr besitzen, giebt Jurisch (Chem. Ind. 1880, S. 159).

Nach Stahlschmidt (Polyt. Journ. 205, 229) findet sich in den gelben Laugen kein Bisulfid, überhaupt kein Polysulfid mit weniger als 4 At. Schwefel, sondern hauptsächlich, neben CaS_5, das von Rose und von Schöne beobachtete Doppelsalz $4\,CaO, CaS_4, 18\,aq.$ (das auch ich in prachtvollen orangerothen Spießen in Schwefellaugen auskrystallisirt fand), daneben $CaSO_4$, $CaSO_3$, $Na_2S_2O_3$, $NaHS$, $Ca(SH)_2$ und aufgelöster freier Schwefel. (Daß bei Stahlschmidt's Analysen viel Natron vorkam, daß er sämmtliches Thiosulfat und einen Theil des

Hydrosulfids als Natronsalze annehmen konnte, ist natürlich nur ein Zufall.) Andere Angaben über die Oxysulfide des Calciums macht Genther (Ann. Chem. **224**, 178; auszüglich Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 413). Man vergleiche auch die Ausführungen von Divers (S. 707 ff.).

Sehr wichtig für das Verständniß und die weitere Durcharbeitung von Mond's Verfahren sind die von Schäppi gemachten Untersuchungen (Polyt. Journ. **245**, 341), deren Schlußergebnisse folgende waren:

Man soll die Lauge und den oxydirten Rückstand möglichst lange in Berührung lassen; dann löst sich mehr Sulfid und man kann um so stärker oxydiren, ohne für eine bestimmte Stärke „überblasene" Laugen zu erhalten, da das specifische Gewicht fast nur durch das Thiosulfat, aber nicht durch das Sulfid beeinflußt wird. Je niedriger also bei starker Oxydation das specifische Gewicht der Laugen, desto weniger Thiosulfat enthalten sie, und desto weniger überblasen sind sie. Man soll also so stark wie möglich oxydiren, so lange wie möglich auslaugen (höchstens zwei bis drei Stunden) und die Lauge nur ganz wenig überblasen halten. Letzteres ist sehr wichtig, da das Thiosulfat durch die Salzsäure später so gut wie gar nicht zersetzt wird. Für jeden Sodarückstand, das heißt für jede Fabrik, giebt es ein bestimmtes specifisches Gewicht der Laugen als das günstigste, abhängig von der Zeit der Oxydation der Luftmenge und der Zeit des Auslaugens.

Die Anwendung von heißem Wasser, die in den Fabriken sonst nicht geschieht, hat sich sehr vortheilhaft gezeigt. Der Rückstand kühlt sich dabei nicht ab, und kann sofort nach dem Laugen wieder oxydirt werden. Wenn man auch fünf- bis sechsmal hinter einander oxydirt und ausgelaugt hat, so sind doch von den ursprünglichen 16 bis 20 Proc. Schwefel noch 9 bis 12 Proc. übrig. Man kann für gewöhnlich nicht weiter gehen, weil der Rückstand dann zu hart und undurchdringlich wird; schaufelt man ihn aber vorher in andere Kästen ein, so kann man nochmals 3 bis 4 Proc. Schwefel herausbekommen. Dies kostet freilich zu viel Arbeit und Raum; vielleicht wären niedrigere Kästen in dieser Beziehung besser.

Frischer Rückstand sollte vor dem Auslaugen nahezu die doppelte Zeit wie sonst oxydirt werden, da es lange dauert, bis er heiß genug wird; thut man dies, so bleibt er für die ganze Behandlung in besserem Zustande. Die stets zum Blasen angewendete trockene Luft macht die Rückstände zu trocken und hart, durch ein Dampfgebläse angefeuchtete warme Luft wäre jedenfalls besser (vergl. das Patent von Jones, S. 722).

Die Zersetzung der Schwefellaugen mit Salzsäure geschah bei Schaffner früher nach einem sehr sinnreichen Principe, welches auf folgenden Thatsachen beruht. Thiosulfat wird durch Salzsäure unter Austreibung von schwefliger Säure und Fällung von Schwefel zersetzt:

$$CaS_2O_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O. \qquad (1)$$

Ferner wird durch schweflige Säure das lösliche Schwefelcalcium (also im Zustande von Calciumpolysulfuret oder Calciumhydrosulfid) in Thiosulfat verwandelt:

$$2\,CaS_5 + 3\,SO_2 = 2\,CaS_2O_3 + 9\,S. \qquad (2)$$

Läßt man nun auf die Schwefellauge Salzsäure wirken, so wird diese zuerst auf das Polysulfuret und Sulfhydrat wirken, ehe das Thiosulfat zersetzt wird; es entwickelt sich also zunächst nur Schwefelwasserstoff, welchen man im Beginne der Operation ins Freie gehen läßt. Daneben wird natürlich der überschüssige Schwefel als solcher gefällt:

$$CaS_5 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + 4\,S. \qquad (3)$$

Wenn nun aber alles Polysulfuret (und Sulfhydrat) zersetzt ist, so wird bei einem weiteren Zusatze von Salzsäure auch das Thiosulfat zersetzt, unter Fällung von Schwefel und Austreibung von SO_2:

$$CaS_2O_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O. \qquad (4)$$

Die schweflige Säure wird dann wie in Gleichung (2) benutzt.

Schaffner hatte für Ausführung obiger Reactionen einen sehr zweckmäßigen Apparat construirt, dessen Abbildung und Beschreibung in der ersten Auflage dieses Werkes **1**, 584 ff. gegeben ist. Das Verfahren ist jedoch von Schaffner selbst als zu complicirt aufgegeben worden, und man ist allgemein zu der directen Zersetzung der Schwefellaugen nach Mond übergegangen. Es sei also auf die erste Auflage verwiesen, auch in Bezug auf die jetzt gegenstandslose Controverse, ob man bei jenem Verfahren mehr oder weniger Schwefel als bei demjenigen von Mond erhalte. Nur so viel sei erwähnt, daß nach Mond ein Verlust durch Bildung von Gyps aus intermediär entstehender Trithionsäure eintritt, was von Schaffner geleugnet wurde, und auch mit den von mir erhaltenen Resultaten (Polyt. Journ. **228**, 252) nicht stimmt, während Stahlschmidt (Polyt. Journ. **205**, 229) für Mond eingetreten war. Daß dem gefällten Schwefel stets Gyps beigemengt ist, will Schaffner nur auf den Schwefelsäuregehalt der Salzsäure zurückführen. Meine eigenen Versuche mit reiner Salzsäure ergaben in der That einen gypsfreien Schwefel; doch war wahrscheinlich dabei Calciumsulfat in die saure Lösung gegangen.

Jedenfalls wurde später überall nach Mond die Zersetzung der Schwefellaugen direct durch Salzsäure bewerkstelligt, wozu aber ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen, wenn man nicht ein schlechtes Ausbringen und Gasverluste haben will. Sein Verfahren beruht darauf, eine Lauge zu erhalten, die der auf S. 727 als theoretisch richtig erwähnten Zusammensetzung, bei der durch Salzsäure gerade $2\,H_2S$ auf $1\,SO_2$ entwickelt werden würden, möglichst nahe kommt, und diese dann durch Salzsäure zu zersetzen, um die Gleichung:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S$$

durchzuführen. Das Verfahren ist folgendes: Man setzt etwas Schwefellauge zu ein wenig von der Säure, bis ein kleiner Ueberschuß von Sulfuret vorhanden ist; dann gießt man hinreichend Säure ein, um das ganze vorhandene Calcium zu sättigen, setzt wieder eine der letzten Säure äquivalente Menge Schwefellauge zu, dann wieder Säure, dann Lauge und so fort, bis das ganze Gefäß gefüllt ist. Zuletzt setzt man nur die Hälfte der nöthigen Säure zu, und bläst Dampf ein, bis die Temperatur auf 60° gestiegen ist. Ueber 60° soll man nicht gehen, weil sich sonst mehr Gyps bildet; wenn man andererseits unter 40° geht, so ist ein Verlust von H_2S zu befürchten, und der Schwefel setzt sich weniger gut ab. In

der Praxis gestaltet sich dies freilich viel einfacher: Man nimmt nämlich die Operation in einem großen hölzernen, mit mechanischem Rührwerk und mit einem Dampfrohre zum directen Einblasen von Dampf versehenen Bottich vor, in welchen von Anfang an so viel Flüssigkeit gegossen wird, um ihn etwa ein Viertel oder ein Drittel voll zu füllen. Am besten läßt man von der letzten Operation gleich entsprechend viel Chlorcalciumlauge und Schwefel darin, und bringt diese durch Dampf auf 60°. Dann läßt man einen Strom von Salzsäure und einen solchen von Schwefellauge zu gleicher Zeit einfließen, und zwar unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit, regulirt aber das Einfließen so, daß ein ganz geringer Ueberschuß von Säure in der Flüssigkeit bleibt. Man erkennt dies daran, daß, wenn zu einer Probe der milchigen, hellgelben bis weißen Flüssigkeit einige Tropfen Schwefellauge gesetzt werden, dieselben im ersten Augenblicke noch nicht eine Aenderung der Farbe hervorrufen; erst die nächsten Tropfen müssen (weil dann die freie Säure völlig gesättigt ist) die milchige Flüssigkeit grau färben, indem etwas Schwefeleisen aus dem stets vorhandenen Eisenchlorür gefällt wird. (Früher schrieb Mond umgekehrt einen kleinen Ueberschuß von Schwefellauge vor.) Die Salzsäure kann in beliebiger Verdünnung, wenigstens bis 3 oder 4° B. hinab, angewendet werden; man kann also z. B. die schwache Salzsäure von den Waschcondensatoren, wenn solche vorhanden sind, verwenden, wird sie aber meist mit starker Säure mischen müssen. In der Anwendbarkeit der schwachen Säure liegt ein großer Vorzug des Mond'schen Verfahrens mit continuirlichem Säureeinfluß. Wo die Lauge einströmt, wird die Flüssigkeit natürlich deren Farbe, also gelb oder dunkelgrün, haben; von da ab gegen den Zulauf der Säure hin wird sie schwarzgraue, milchweiße, endlich dicht bei dem Säurerohr buttergelbe Farbe zeigen. Wenn das Verhältniß zwischen Säure und Lauge das richtige ist, so werden diese Farben ihren Platz constant behaupten und z. B. das Grau der Säure nicht näher kommen oder weiter abrücken.

Der Bottich muß mit einem Deckel versehen sein, durch dessen Mitte das Rührwerk geht und in welchem ein großes Mannloch und ein Abzugsrohr angebracht ist; letzteres steht in Verbindung mit einem Kamin, um etwa entwickelte Gase abzusaugen; es sollten aber, bei richtig geleiteter Operation, solche gar nicht entweichen. Nur zu Anfang der Operation kann leicht etwas Schwefelwasserstoff entweichen, was aber größtentheils verhindert wird, wenn man, wie beschrieben, mit einem gewissen Quantum Flüssigkeit anfängt, und wenn man (entgegen der ursprünglichen Vorschrift Mond's) sofort die Temperatur auf 60° bringt, wobei sie während der ganzen Arbeit erhalten werden und keinenfalls über 65° steigen soll; auch ist es in dieser Beziehung nützlich, mit einer an [illegible] reicheren Lauge anzufangen.

Wenn der Bottich ganz voll gelaufen ist, so läßt man, bei [illegible] Thätigkeit des Rührwerkes, durch Lüftung eines großen Stopfens im Boden etwa zwei Drittel seines Inhaltes, bestehend aus Chlorcalciumlösung mit wenig freier Säure und darin suspendirtem Schwefel und Gyps, vermittelst einer großen Rinne auf die Filter laufen. Man kann auch in der Weise arbeiten, daß etwa 30 cm über dem Boden ein Thonrohr in die Seite des Bottichs eingelassen ist, welches mit einem Hahn, oder mit Kautschukschlauch und Klemme, versehen ist:

durch dieses läßt man, wenn der Bottich einmal voll ist, so viel der trüben Flüssigkeit ablaufen, als oben zuläuft; dann muß man aber die frische Lauge und Säure nur wenig unter der Oberfläche einlaufen lassen, damit die Zersetzung vollständig ist, ehe die Mischung bis zu dem Ablaufrohre gelangt. Um darüber sicher zu gehen, müssen in verschiedenen Höhen Probirhähne angebracht sein. Noch besser, und entschieden am empfehlenswerthesten, dürfte die von Kraushaar (Polyt. Journ. **226**, 415) in der Fabrik zu Thann gemachte Einrichtung sein. Dort befindet sich eine hölzerne Kufe von 2 m Durchmesser und 1,5 m Höhe, mit einem Rührwerk aus Holz und Eisen; die Lauge tritt durch ein außerhalb derselben liegendes eisernes Rohr dicht über dem Boden, und die Salzsäure durch ein hölzernes Rohr im Innern der Kufe ein, so daß Lauge und Säure an demselben Punkte am Boden zusammentreffen. Das Erwärmen geschieht durch ein seitlich eintretendes Dampfrohr. Man beginnt, indem man die Kufe halb mit Wasser füllt, auf 70^0 erwärmt und das Rührwerk in Bewegung setzt. Dann läßt man Salzsäure und Lauge derart zufließen, daß die Lösung sauer bleibt, eine Probe derselben aber nach dem Klären bei Zusatz von Salzsäure[1]) nur eine ganz geringe Trübung mehr giebt; dies ist ein Zeichen, daß keine freie HCl vorhanden ist und die saure Reaction nur von SO_2 herrührt. 30 cm unter ihrem oberen Rand hat die Kufe ein seitliches Ausflußrohr, durch welches Chlorcalciumlösung und Schwefel ausfließen, wenn sie bis dahin gestiegen sind. Bis dahin bleibt also die Kufe immer voll, auch wenn man in der Nacht mit der Arbeit aufhört, und Schwefelwasserstoff kann sich dabei, wie mehrjährige Praxis gezeigt hat, nie entwickeln, da er bei dem Aufsteigen in der Flüssigkeit Zeit hat, mit der stets überschüssig vorhandenen schwefligen Säure in Wechselwirkung zu treten. Die ablaufende Flüssigkeit riecht gewöhnlich nach schwefliger Säure, weil man, wie oben bemerkt, bei der Oxydation des Sodarückstandes eher einen kleinen Ueberschuß von Thiosulfat zuläßt, um eher schweflige Säure, als den viel lästigeren Schwefelwasserstoff im Ueberschuß zu haben.

Die Trennung des Schwefels von der Mutterlauge, welche hauptsächlich Chlorcalcium, daneben geringe Mengen von Calciumthiosulfat, freier schwefliger Säure ꝛc. enthält, kann entweder auf die Weise vorgenommen werden, daß man die trübe Flüssigkeit auf ein Filter von Holz laufen läßt, dessen falscher Lattenboden mit Segeltuch überzogen ist, oder man läßt die trübe Lauge durch eine Reihe von Absetzkästen laufen, in welche sie oben an einer Seite ein- und an der entgegengesetzten Seite oben auch wieder austritt. Auf dem Wege quer durch den Kasten setzt sich der größte Theil des Schwefels schon in dem ersten Kasten zu Boden, und drei Kästen werden meist genügen, um eine völlig klar abfließende Lauge zu erhalten. Das letztere Verfahren gestattet zwar kein gleichzeitiges Auswaschen (was bei Anwendung des Schaffner'schen Schmelzverfahrens gar nicht nöthig ist), ist aber weniger umständlich als die Anwendung der sich oft verstopfenden Segeltuchfilter, welche außerdem stets einen Theil höchst fein suspen-

---

[1]) So im Original; es ist dies wohl aber nur ein Schreib- oder Druckfehler für „Schwefellauge".

dirten Schwefels mit durchlassen und, wenn man diesen nicht verlieren will, doch zu besonderen Absetzkästen nöthigen.

Mond drückt das Endresultat der Reactionen, welche in seinem Mischungsbottich vor sich gehen, durch folgende (in neuere Formeln übersetzte) Gleichung aus:

$$CaS_2O_3 + 2\,CaS_x + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + (2 + x)S.$$

(Es sollte heißen: $(2 + 2\,x)S$.)

Im Einzelnen verlaufe jedoch die Reaction sehr verschieden von obiger Formel, indem vermuthlich alle Säuren des Schwefels dabei gebildet würden; die unterschweflige Säure und die aus ihrer Zersetzung resultirende schweflige Säure gebe dazu namentlich Anlaß; alle diese Polythionsäuren werden aber durch das Schwefelcalcium der weiter zugesetzten Laugen wieder in Thiosulfat verwandelt:

$$3\,S_xO_2 + 1\,CaS_y = 2\,CaS_2O_3 + (3\,x + 2\,y - 4)S,$$
$$3\,S_xO_5 + 5\,CaS_y = 5\,CaS_2O_3 + (3\,x + 5\,y - 10)S.$$

Wenn nun wieder Salzsäure dazu kommt, so entsteht nur Thioschwefelsäure und ihre Zersetzungsproducte, welche wiederum ohne Gasentwickelung in Schwefel und Thiosulfat verwandelt werden, von dem zuletzt also etwas Ueberschuß bleibt. Dieser wird durch einen ungenügenden Zusatz von Salzsäure in Sulfat und Schwefel verwandelt. In der Praxis brauche man etwa 90 Proc. von der berechneten Menge Salzsäure, um eine Lauge von richtiger Zusammensetzung vollständig zu zersetzen; wenn aber ein Ueberschuß von Thiosulfat vorhanden ist, so braucht man natürlich weniger Säure (d. h. in anderen Worten, man verliert mehr Schwefel in Form von Gyps). So erhalte man 90 Proc. des in der Flüssigkeit vorhandenen Schwefels in fast reinem Zustande, welchen man nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Chlorcalciums einfach in einem eisernen Kessel zusammenschmelzen solle, um einen Artikel mit nur 0,1 bis 1 Proc. Verunreinigungen zu erhalten. Wenn man statt gewöhnlicher Salzsäure die sauren Manganlaugen von der Chlorbereitung mit Braunstein nimmt, so bekommt man einen dunkelfarbigen Schwefel mit 5 Proc. Verunreinigungen. (Im Großen hat man diesen Weg selbst früher, ehe die Regenerirung des Braunsteins allgemein üblich war, nicht eingeschlagen.)

Obige Beschreibung von Mond (1867) bezieht sich auf seine erste Vorschrift, wonach man immer einen kleinen Ueberschuß von Schwefellauge anwenden solle, während er es später vortheilhafter fand, zu verfahren, wie früher angegeben, nämlich mit einem kleinen Ueberschuß von Säure. Wie man aber auch arbeiten möge, so findet man stets viel zu viel Gyps im gefällten Schwefel, als daß man ihn durch eine einfache Schmelzungsoperation reinigen könnte, und sämmtliche Fabriken, welche nach Mond's Verfahren arbeiten, haben daher die Schaffner'sche Schmelzung unter Wasser bei Dampfdruck angenommen. Man bedient sich dazu sehr verschiedener Apparate, von denen aber keiner, so weit sie mir bekannt sind, den Schaffner'schen an Leichtigkeit der Manipulation erreicht. Ich will daher nur den letzteren beschreiben und in Bezug auf einen anderen von mir selbst benutzten Apparat auf die erste Auflage dieses Bandes 2, 603 bis 604 verweisen.

Die Reinigung des gefällten Schwefels von dem mitgefällten Gyps rc. ist von Schaffner durch eine eigene Methode erreicht worden, welche wegen ihrer

durch dieses läßt man, wenn der Bottich einmal voll ist, so viel der trüben Flüssigkeit ablaufen, als oben zuläuft; dann muß man aber die frische Lauge und Säure nur wenig unter der Oberfläche einlaufen lassen, damit die Zersetzung vollständig ist, ehe die Mischung bis zu dem Ablaufrohre gelangt. Um darüber sicher zu gehen, müssen in verschiedenen Höhen Probirhähne angebracht sein. Noch besser, und entschieden am empfehlenswerthesten, dürfte die von Kraushaar (Polyt. Journ. 226, 415) in der Fabrik zu Thann gemachte Einrichtung sein. Dort befindet sich eine hölzerne Kufe von 2 m Durchmesser und 1,5 m Höhe, mit einem Rührwerk aus Holz und Eisen; die Lauge tritt durch ein außerhalb derselben liegendes eisernes Rohr dicht über dem Boden, und die Salzsäure durch ein hölzernes Rohr im Innern der Kufe ein, so daß Lauge und Säure an demselben Punkte am Boden zusammentreffen. Das Erwärmen geschieht durch ein seitlich eintretendes Dampfrohr. Man beginnt, indem man die Kufe halb mit Wasser füllt, auf 70° erwärmt und das Rührwerk in Bewegung setzt. Dann läßt man Salzsäure und Lauge derart zufließen, daß die Lösung sauer bleibt, eine Probe derselben aber nach dem Klären bei Zusatz von Salzsäure[1]) nur eine ganz geringe Trübung mehr giebt; dies ist ein Zeichen, daß keine freie HCl vorhanden ist und die saure Reaction nur von SO_2 herrührt. 30 cm unter ihrem oberen Rand hat die Kufe ein seitliches Ausflußrohr, durch welches Chlorcalciumlösung und Schwefel ausfließen, wenn sie bis dahin gestiegen sind. Bis dahin bleibt also die Kufe immer voll, auch wenn man in der Nacht mit der Arbeit aufhört, und Schwefelwasserstoff kann sich dabei, wie mehrjährige Praxis gezeigt hat, nie entwickeln, da er bei dem Aufsteigen in der Flüssigkeit Zeit hat, mit der stets überschüssig vorhandenen schwefligen Säure in Wechselwirkung zu treten. Die ablaufende Flüssigkeit riecht gewöhnlich nach schwefliger Säure, weil man, wie oben bemerkt, bei der Oxydation des Sodarückstandes eher einen kleinen Ueberschuß von Thiosulfat zuläßt, um eher schweflige Säure, als den viel lästigeren Schwefelwasserstoff im Ueberschuß zu haben.

Die Trennung des Schwefels von der Mutterlauge, welche hauptsächlich Chlorcalcium, daneben geringe Mengen von Calciumthiosulfat, freier schwefliger Säure ꝛc. enthält, kann entweder auf die Weise vorgenommen werden, daß man die trübe Flüssigkeit auf ein Filter von Holz laufen läßt, dessen falscher Lattenboden mit Segeltuch überzogen ist, oder man läßt die trübe Lauge durch eine Reihe von Absetzkästen laufen, in welche sie oben an einer Seite ein- und an der entgegengesetzten Seite oben auch wieder austritt. Auf dem Wege quer durch den Kasten setzt sich der größte Theil des Schwefels schon in dem ersten Kasten zu Boden, und drei Kästen werden meist genügen, um eine völlig klar abfließende Lauge zu erhalten. Das letztere Verfahren gestattet zwar kein gleichzeitiges Auswaschen (was bei Anwendung des Schaffner'schen Schmelzverfahrens gar nicht nöthig ist), ist aber weniger umständlich als die Anwendung der sich oft verstopfenden Segeltuchfilter, welche außerdem stets einen Theil höchst fein suspen-

---

[1]) So im Original; es ist dies wohl aber nur ein Schreib- oder Druckfehler für „Schwefellauge“.

dirten Schwefels mit durchlassen und, wenn man diesen nicht verlieren will, doch zu besonderen Absetzkästen nöthigen.

Mond drückt das Endresultat der Reactionen, welche in seinem Mischungsbottich vor sich gehen, durch folgende (in neuere Formeln übersetzte) Gleichung aus:

$$CaS_2O_3 + 2\,CaS_x + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + (2 + x)S.$$

(Es sollte heißen: $(2 + 2x)S$.)

Im Einzelnen verlaufe jedoch die Reaction sehr verschieden von obiger Formel, indem vermuthlich alle Säuren des Schwefels dabei gebildet würden; die unterschweflige Säure und die aus ihrer Zersetzung resultirende schweflige Säure gebe dazu namentlich Anlaß; alle diese Polythionsäuren werden aber durch das Schwefelcalcium der weiter zugesetzten Laugen wieder in Thiosulfat verwandelt:

$$3\,S_xO_2 + 1\,CaS_y = 2\,CaS_2O_3 + (3x + 2y - 4)S,$$
$$3\,S_xO_5 + 5\,CaS_y = 5\,CaS_2O_3 + (3x + 5y - 10)S.$$

Wenn nun wieder Salzsäure dazu kommt, so entsteht nur Thioschwefelsäure und ihre Zersetzungsproducte, welche wiederum ohne Gasentwickelung in Schwefel und Thiosulfat verwandelt werden, von dem zuletzt also etwas Ueberschuß bleibt. Dieser wird durch einen ungenügenden Zusatz von Salzsäure in Sulfat und Schwefel verwandelt. In der Praxis brauche man etwa 90 Proc. von der berechneten Menge Salzsäure, um eine Lauge von richtiger Zusammensetzung vollständig zu zersetzen; wenn aber ein Ueberschuß von Thiosulfat vorhanden ist, so braucht man natürlich weniger Säure (d. h. in anderen Worten, man verliert mehr Schwefel in Form von Gyps). So erhalte man 90 Proc. des in der Flüssigkeit vorhandenen Schwefels in fast reinem Zustande, welchen man nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Chlorcalciums einfach in einem eisernen Kessel zusammenschmelzen solle, um einen Artikel mit nur 0,1 bis 1 Proc. Verunreinigungen zu erhalten. Wenn man statt gewöhnlicher Salzsäure die sauren Manganlaugen von der Chlorbereitung mit Braunstein nimmt, so bekommt man einen dunkelfarbigen Schwefel mit 5 Proc. Verunreinigungen. (Im Großen hat man diesen Weg selbst früher, ehe die Regenerirung des Braunsteins allgemein üblich war, nicht eingeschlagen.)

Obige Beschreibung von Mond (1867) bezieht sich auf seine erste Vorschrift, wonach man immer einen kleinen Ueberschuß von Schwefellauge anwenden solle, während er es später vortheilhafter fand, zu verfahren, wie früher angegeben, nämlich mit einem kleinen Ueberschuß von Säure. Wie man aber auch arbeiten möge, so findet man stets viel zu viel Gyps im gefällten Schwefel, als daß man ihn durch eine einfache Schmelzungsoperation reinigen könnte, und sämmtliche Fabriken, welche nach Mond's Verfahren arbeiten, haben daher die Schaffner'sche Schmelzung unter Wasser bei Dampfdruck angenommen. Man bedient sich dazu sehr verschiedener Apparate, von denen aber keiner, so weit sie mir bekannt sind, den Schaffner'schen an Leichtigkeit der Manipulation erreicht. Ich will daher nur den letzteren beschreiben und in Bezug auf einen anderen von mir selbst benutzten Apparat auf die erste Auflage dieses Bandes 2, 603 bis 604 verweisen.

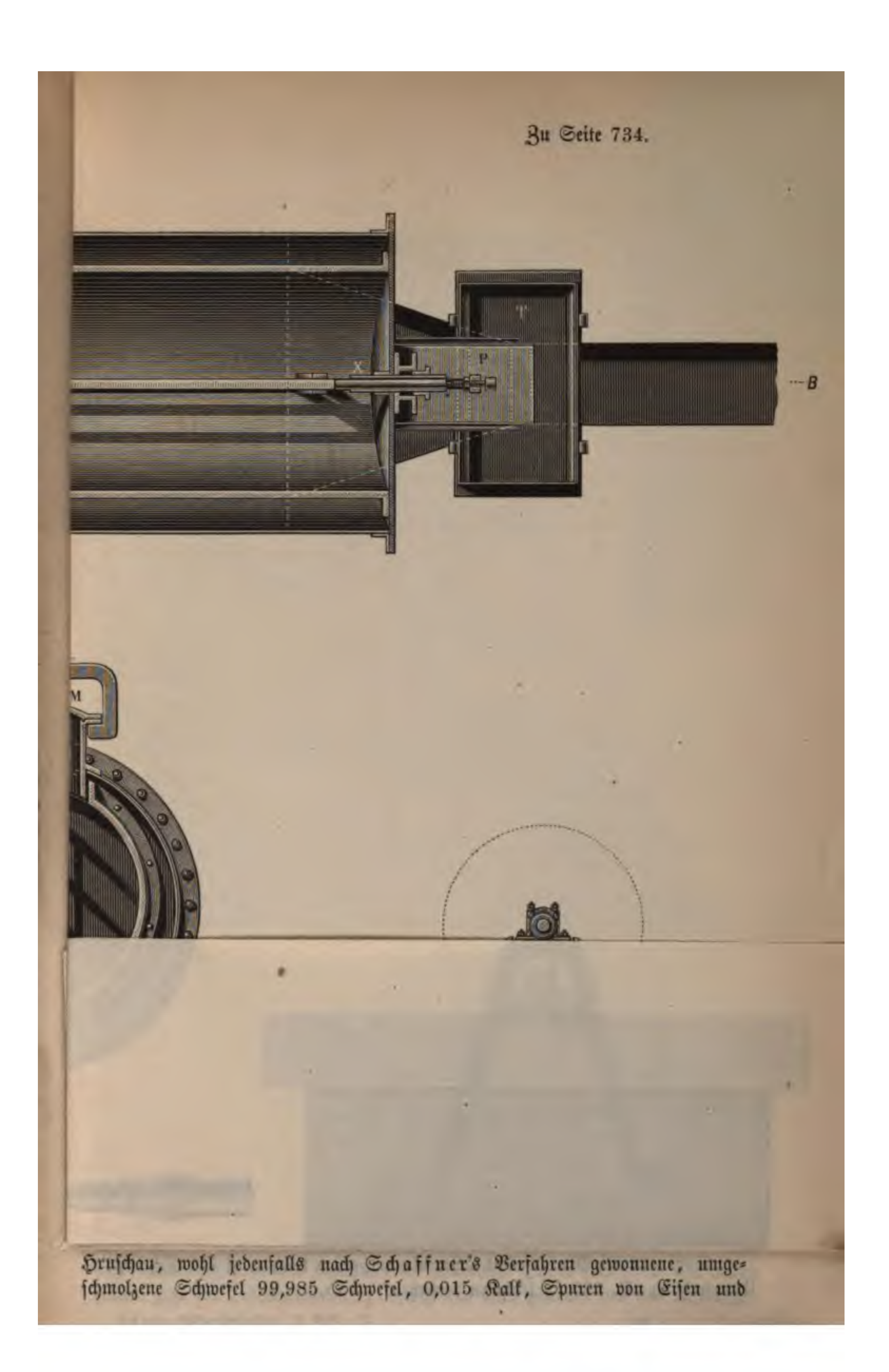
Die Reinigung des gefällten Schwefels von dem mitgefällten Gyps &c. ist von Schaffner durch eine eigene Methode erreicht worden, welche wegen ihrer

großen Zweckmäßigkeit auch von den anderen Erfindern zur Reinigung ihres Schwefels angenommen worden ist. Man erhält dadurch so gut wie chemisch reinen Schwefel, welcher als raffinirter Schwefel in den Handel gehen kann und regelmäßig als solcher verkauft wird. Es ist nämlich nicht leicht möglich, den auf nassem Wege erhaltenen Schwefel durch Umschmelzen oder gar durch Destillation zu reinigen; er ist sehr leicht und porös und dadurch und namentlich auch in Folge seiner Verunreinigung mit Gyps so schlecht wärmeleitend, daß die Wandungen der Schmelzkessel hellglühend werden können, während im Inneren der Schwefel noch kaum warm ist. Schaffner fand nun, zunächst zufällig, daß man den Zweck der Reinigung des Schwefels durch Schmelzen in einer concentrirten Lauge von Thiosulfat oder Chlorcalcium erreichen kann, deren Siedepunkt über dem Schmelzunkte des Schwefels liegt; doch war dieses Verfahren immerhin etwas kostspielig und unreinlich. Das von Schaffner schließlich als völlig zufriedenstellend gefundene Verfahren beruht auf dem Schmelzen des Schwefels unter Wasser, ermöglicht durch Anwendung eines geschlossenen Kessels und eines Ueberdruckes von $1^3/_4$ Atmosphären, um der Flüssigkeit eine den Schmelzpunkt des Schwefels (111,5°) übersteigende Temperatur zu geben. Dabei wird nämlich nicht allein von dem Wasser die dem Schwefel noch anhängende Chlorcalciumlauge aufgenommen, sondern der Gyps wird zugleich als feines Krystallpulver in dem Wasser suspendirt und der geschmolzene Schwefel sammelt sich an der tiefsten Stelle des Kessels an, von wo man ihn ablassen und in Formen gießen kann. Erst nach dem Schwefel, und scharf von ihm getrennt, fließt das gypshaltige Wasser ab. Gleichzeitig mit dem Schwefel giebt man stets eine kleine Menge Kalkmilch mit in den Apparat; einmal um etwa noch vorhandene freie Säure zu neutralisiren und das Metall des Apparates vor ihr zu schützen; zweitens um alles etwa vorhandene Arsen zu entfernen. Der überschüssige Kalk giebt nämlich mit dem Schwefel Schwefelcalcium, mit welchem sich das Schwefelarsen in lösliches Calciumsulfarseniat umwandelt und dadurch in das überstehende Wasser geführt wird. Das Schmelzen unter Wasser gewährt daher eine ganze Reihe von Vortheilen: Man braucht den gefällten Schwefel nur wenig auszuwaschen und gar nicht zu trocknen, befreit ihn zugleich von Arsen und gewinnt ihn gleich in raffinirtem Zustande ohne Destillation. Auch ist es für das Gießen in Formen von Vortheil, daß bei dieser Art des Schmelzens der Schwefel nur bis zur dünnflüssigen Consistenz erhitzt werden kann.

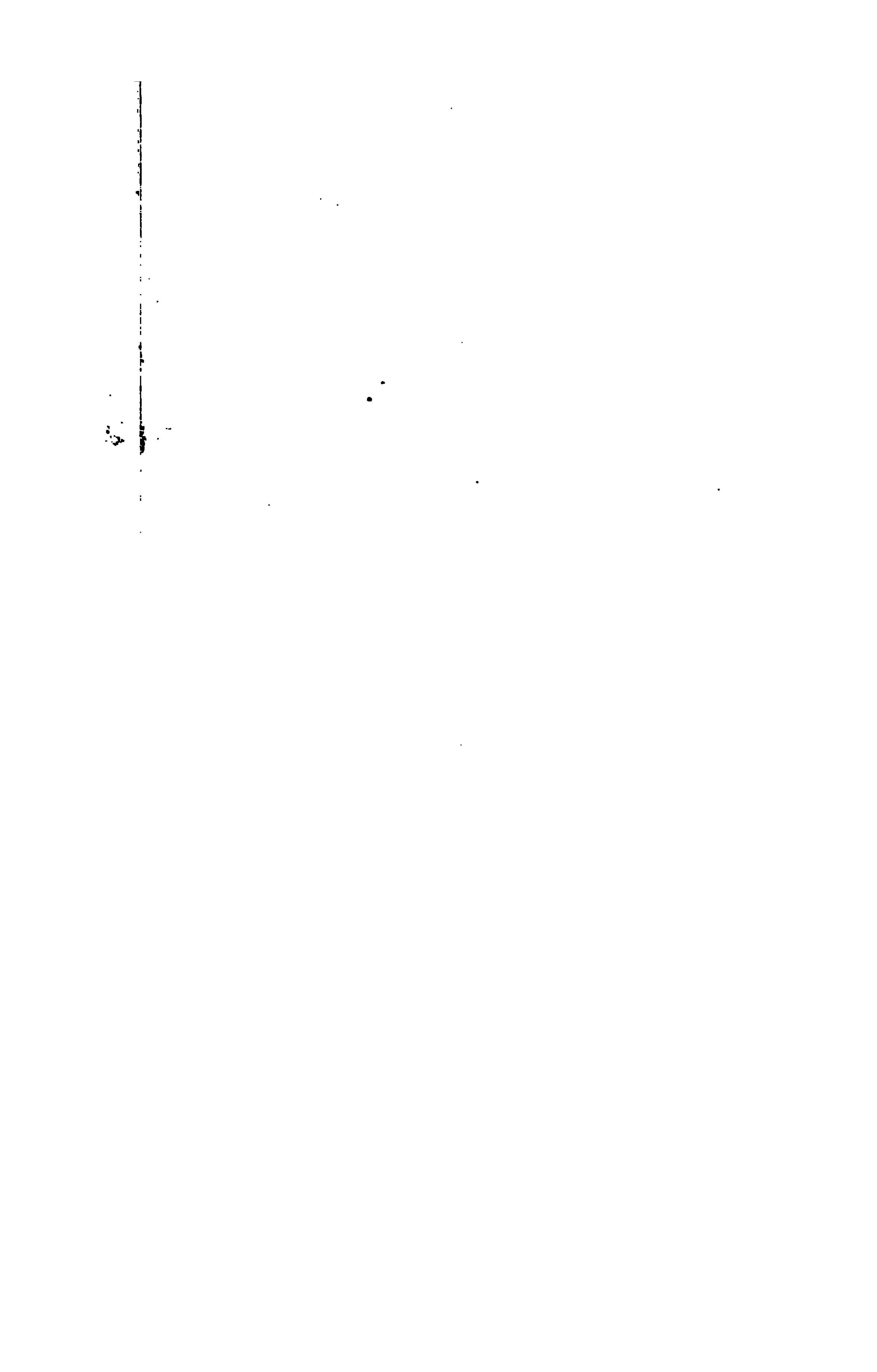
Das Schmelzen unter Wasser mit Dampfdruck ist, um Schaffner's Apparat zu umgehen, namentlich in England in sehr verschiedenen Formen von Apparaten ausgeführt worden. Jedoch hat sich die von Schaffner selbst ursprünglich angegebene Construction in der That als die beste bewährt und wird auch von der Mehrzahl der Fabriken angewendet. Sie ist durch die Zeichnungen Fig. 290 veranschaulicht, welche mir durch die Güte des Herrn Director Schaffner selbst zugekommen sind.

Ein innerer gußeiserner Cylinder liegt in einem äußeren schmiedeisernen Cylinder; der erstere hat keine Stirnseiten, sondern reicht an beiden Enden bis zu den Stirnseiten des letzteren hin und ist mit diesen durch Flanschen verschraubt. Das Ganze ist nach einer Seite hin geneigt, damit der geschmolzene Schwefel sich

Zu Seite 734.



Hruschau, wohl jedenfalls nach Schaffner's Verfahren gewonnene, umgeschmolzene Schwefel 99,985 Schwefel, 0,015 Kalk, Spuren von Eisen und



im tiefsten Theile ansammeln kann. In den inneren Cylinder wird durch das Mannloch des äußeren Cylinders *M* und einen daran anschließenden offenen Stutzen der Schwefel aus den Filtern mit etwas Kalkmilch im Zustande von Schlamm oder Brei eingebracht. Der aus einem Dampfkessel entnommene Dampf strömt durch das Ventil *V* in den ringförmigen Raum zwischen beiden Cylindern ein und tritt durch den offenen Stutzen *C'* in den inneren Cylinder; ein Rührwerk, dessen Achse mit Stopfbüchsen durch die beiden Stirnseiten des Kessels geht und vermittelst der Antriebscheibe *R* durch Maschinenkraft bewegt wird, dient dazu, den Dampf mit dem Brei von Schwefel und Wasser zusammenzupeitschen und die Hitze gleichmäßig zu vertheilen. *X* sind abgedrehte gußeiserne Hülsen, welche auf die Rührwelle aufgeschoben sind und nach der Abnutzung leicht erneuert werden können. *V'* ist ein Ventil zum Ablassen des Condensationswassers, *V''* ein solches zum Ablassen des Dampfes am Ende der Operation, *S* eine Stange mit conischem Stift zum Ablassen des Schwefels, *P* eine wegnehmbare Rinne, um das Spritzen des Schwefels beim Ablassen zu verhindern; *T* ein Gefäß, in welches der geschmolzene Schwefel fließt. Der Dom *C* ist aus dem Grunde angebracht, weil beim Ablassen des Dampfes durch das Ventil *V* die innere Flüssigkeit mit Heftigkeit aufkocht, und ohne Dom die Flüssigkeit des inneren Kessels in den äußeren geschleudert wird.

Die Ausbeute an geschmolzenem Schwefel in der Außiger Fabrik beläuft sich auf 14 Thle. für jede 100 Thle. reines Natriumcarbonat (in Form von Sodasalz).

Der nach Schaffner's Verfahren geschmolzene Schwefel war zwar von Anfang an so gut wie ebenso rein als gewöhnlicher raffinirter Schwefel, vermochte aber mit diesem anfangs nur schwer zu concurriren, weil er eine etwas dunklere Farbe (von Spuren organischer Substanz) und den oben erwähnten eigenthümlichen unangenehmen Geruch (herrührend von Wasserstoffpersulfid, dessen Auftreten von A. W. Hofmann in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1**, 82, beschrieben worden ist) hatte; auch war er specifisch leichter als der sicilianische Schwefel. Die Farbe lernte man bald durch erhöhte Reinlichkeit in der Manipulation richtig zu treffen; dagegen konnte man den üblen Geruch nicht gut los werden. Schaffner ist nun auch dies durch folgendes Verfahren gelungen. Der Schwefel wird in einem offenen gußeisernen Kessel umgeschmolzen und vermittelst einer Gebläsemaschine ein kräftiger Luftstrom einige Stunden durch ihn geleitet. Dadurch wird nicht allein das Wasserstoffpersulfid völlig entfernt, sondern auch etwa mechanisch eingeschlossenes Wasser; ferner scheidet sich auch auf dem Boden des Schmelzkessels etwas schwarzes Schwefeleisen aus, was sonst den Schwefel grünlichgelb färbt; er wird dadurch also rein gelb. Es war gerade das eingeschlossene Wasser, welches den Wiedergewinnungs-Schwefel zu porös, mithin specifisch leichter machte und das Vorurtheil der Zündholzfabrikanten erregt hatte. Nach dieser Behandlung wird er in Formen gegossen und ist von dem raffinirten sicilianischen Schwefel an Farbe, Volumgewicht &c. nicht mehr zu unterscheiden.

Nach L. Schneider (Fischer's Jahresb. 1884, S. 267) enthält der in Hruschau, wohl jedenfalls nach Schaffner's Verfahren gewonnene, umgeschmolzene Schwefel 99,985 Schwefel, 0,015 Kalk, Spuren von Eisen und

Thonerde, kein Arsen; ein „Schmutzschwefel“ von Petrowitz 85,50 S, 0,047 As (als arsenigsaures Eisen oder Kalk), 5,43 Gyps, 2,16 Fe_2O_3, 6,11 in Salzsäure Unlösliches, 0,75 organische Substanz.

Zur Befreiung des regenerirten Schwefels von Arsen will Robinson (Engl. Pat. Nr. 494, 1885) denselben mit kalten Laugen digeriren. Dies ist aber unnöthig, wenn man im Schaffner-Apparate etwas Kalk zugesetzt hat (S. 734), und das in Form von Salzen der arsenigen oder Arsensäure vorhandene As wird dadurch doch nicht entfernt.

Mond giebt 1867 die Ausbeute an Schwefel nach seinem Verfahren auf 10 bis 11 Proc. von dem zur Sodamischung verwendeten Sulfat, also gleich der Hälfte des darin enthaltenen Schwefels, oder auf 60 Proc. (1868 spricht er nur von der Hälfte) von dem in dem Sodarückstand enthaltenen Schwefel an. (Die Differenz von 10 Proc. kommt auf Rechnung des in dem Sodasalz enthaltenen Natriumsulfats.) Man muß aber diese Zahl als ein Maximum ansehen, welches nur bei vielmaligem Oxydiren und Auslaugen der Masse, ähnlich wie bei dem Schaffner'schen Verfahren, erreicht wird. In Stolberg erhielt man allerdings 16 Proc. Schwefel von der calcinirten Soda, was obigem Ausbringen etwa gleich kommt; gewöhnlich aber weniger. Die Kosten des Verfahrens giebt Mond auf 20 Sh. pro Tonne Schwefel an; doch schließt dies nur Arbeitslohn und Brennmaterial ein, und ist darin nichts für die Salzsäure berechnet, von welcher man mindestens 3 Thle. stärkster Säure für 1 Thl. Schwefel braucht. Auch ohne Berechnung der Säure constatirt Mactear als Gestehungspreis des Schwefels nach dem Mond'schen Verfahren in der Tennant'schen Fabrik das Dreifache der von Mond angegebenen Summe.

Chance (Journ. Soc. of Arts 1882, p. 726) giebt folgende von den fünf englischen Fabrikanten, die damals noch Mond's Verfahren anwendeten, selbst gemachte Angaben über die damit erhaltenen Resultate:

Firmen	Wiedergewonnener Schwefel Tonnen	Procente vom Gesammtschwefel des Sodarückstandes	Verbrauch an Salzsäure pro Tonne Schwefel Tonne	Specif. Gew.
1	6690	30	3,5	1,14
2	1500	27 bis 30	4	1,125
3	3200	25 bis 30	4 bis 4,5	1,14
4	3000	?	4	1,15
5	3223	17	?	?
	17613			

Hiernach gewann man in der Praxis doch bestenfalls nur 30 Proc. des Schwefels (vergl. Schäppi, S. 729), und zwar mit bedeutendem Aufwand an Salzsäure. Bei dem alten Verfahren von Schaffner (ausschließlicher wiederholter freier Verwitterung) soll man in Außig bis 60 Proc., und bei dem neueren dort eingeschlagenen Verfahren (S. 719 u. 720) auf 58 Proc. gekommen sein; anderwärts hat man solche Ergebnisse nirgends constatiren können.

Daß man bei Mond nicht höher als angegeben kommt, ist aus Schäppi's Untersuchung (S. 729 f.) leicht zu verstehen.

Im Jahre 1890 arbeiteten in Widnes noch zwei Fabriken nach Mond und gewannen 1550 Tonnen Schwefel, d. i. 4,3 Thle. auf 100 Thle. Sulfat, gegenüber 13 Thle. bei dem Claus-Chance-Verfahren; 1891 sind auch diese beiden eingestellt worden.

Verarbeitung alter Sodarückstände und der Laugen davon.

Es ist sehr natürlich, daß man sich nicht nur mit der Wegschaffung oder Unschädlichmachung der Tag für Tag erzeugten Sodarückstände beschäftigt hat, sondern auch mit denjenigen Massen von Rückständen, welche sich an manchen Orten seit vielen Jahren in enormen Haufen angesammelt haben, und welche noch 30 und 40 Jahre, nachdem die Ablagerung aufgehört hat, zu den größten Belästigungen der Nachbarschaft führen können (S. 710 f.). Die stinkenden gelben Laugen, welche von diesen Haufen abfließen, kann man nicht unmittelbar nach Mond's oder Schaffner's Verfahren behandeln, weil sie stets im Verhältniß viel zu viel Polysulfide enthalten, wohl aber dann, wenn man diesen Fehler dadurch corrigirt, daß man schweflige Säure, am besten in wässeriger Lösung, z. B. erhalten durch Absorption in einem Koksthurme, in genügender Menge hinzufügt. Am einfachsten läßt man zugleich mit dem Strome von Schwefellaugen und Salzsäure einen solchen von wässeriger schwefliger Säure in den Mischbottich einfließen und regulirt das Verhältniß aller drei Flüssigkeiten so, daß wesentlich nur Chlorcalciumlösung und Schwefel entsteht, aber kein Gas entweicht. Ob das Verhältniß richtig ist, merkt man theils daran, daß kein Geruch nach Schwefelwasserstoff sich zeigt, theils genau in derselben Weise, wie es Mond vorgeschrieben hat, durch Probiren mit einigen Tropfen Schwefellauge, welche die Mischung nicht sofort dunkel färben soll. Dieses Verfahren, nach welchem jährlich 1500 Tonnen Schwefel in Glasgow dargestellt werden, ist von dem damaligen Director der Tennant'schen Fabrik, Mactear, als das seinige patentirt (8. Sept. 1871) und vom Verfasser dieses Werkes im Polyt. Journ. **224**, 202 beschrieben worden; es war übrigens, wie in der ersten Auflage 2, 611 nachgewiesen ist, schon 1866 von Schaffner der dortigen Fabrik vorgeschlagen worden.

Zur Darstellung der wässerigen schwefligen Säure benutzt Mactear einen mit Koks gefüllten Condensationsthurm von Holz (welcher nach fünfjährigem Gebrauche sich noch ganz gut gehalten haben soll), in dem Wasser herunterfließt, während das Gas von der Verbrennung von Pyrit oder von dem Abfalle des bei dem Verfahren selbst erhaltenen Schwefels durchströmt. Die Lösung kommt auf 1,010 specif. Gew. In einem neuen Patente (Engl. Pat. Nr. 815, 15. Februar 1878) schlägt Mactear noch eine andere Form des Verfahrens für sehr verdünnte oder in geringer Menge auftretende Schwefellaugen vor. Man soll eine stärkere Lösung von schwefliger Säure in Form von Calciumbisulfit anwenden, und letzteres durch Mahlen von alten (oxydirten) Sodarückständen mit Wasser zu einer Milch und Einleiten von schwefliger Säure darstellen; dadurch gewinnt man das im Rückstande enthaltene Calciumsulfit ebenfalls. Auch frischen Rückstand kann man anwenden, muß aber dann mit der schwefligen Säure erwärmen. In beiden Fällen geht das Calciumbisulfit in Lösung und wird getrennt von den unlöslichen

angeführt werden, während die Verfahren von Schaffner und Helbig, von Opl und Miller und von Claus und Chance mit den sich an diese eng anschließenden Modificationen ausführlicher betrachtet werden sollen.

Das grundlegende (englische) Patent ist das von Gossage, vom Jahre 1837 (Nr. 7416). Er mischt Sodarückstand mit etwas Wasser und zersetzt mit Salzsäure; oder breitet den nassen Rückstand auf durchbrochenen Platten aus und läßt Kohlensäure darüber streichen; das Schwefelwasserstoffgas soll durch Streichen über Sodarückstand von Kohlensäure befreit, in einen Gasbehälter gesammelt und zu Schwefelsäure verbrannt werden; das bei Anwendung von Kohlensäure entstehende Calciumcarbonat sollte immer wieder in den Sodaproceß zurückgehen. Von Salzsäure konnte ohnehin für diesen Zweck nie ernstlich die Rede sein; selbst wenn diese gar nichts werth wäre, müßte man von ihr absehen, da die Zersetzung des im Sodarückstande enthaltenen Sulfids, Carbonats und Aetzkalks mehr Salzsäure beansprucht, als man bei der Fabrikation des Glaubersalzes vorher erhalten hat. Gossage wollte aber auch in der That nur Kohlensäure zu diesem Zwecke anwenden, nachdem er nachgewiesen hatte, daß dieselbe das Schwefelcalcium Aequivalent für Aequivalent mit Bildung von $CaCO_3$ und H_2S zersetzt. Ein Ueberschuß von Kohlensäure sollte in der Praxis dadurch vermieden werden, daß man das Gas immer systematisch durch frischen Rückstand gehen ließ, wozu zwei Thürme mit mehreren Rosten über einander angelegt waren. Noch im Jahre 1854 war Gossage so fest von der Durchführbarkeit dieser Idee überzeugt, daß er mit einer ganzen Anzahl von Sodafabrikanten in Widnes einen Vertrag auf eine Reihe von Jahren abschloß, um ihren Rückstand auf diese Weise zu behandeln. Aber es stellte sich bei der praktischen Ausführung heraus, daß die erzeugte Schwefelsäure nicht entfernt die Kosten deckte, und obwohl, mit einer Ausnahme, sämmtliche Fabrikanten Gossage seines Contractes entbanden, so mußte er doch fast sein ganzes Vermögen zur Entschädigung der einen Firma hergeben, welche an dem Contracte festhielt. Der Versuch, den Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure zu verbrennen, um das Gas in Bleikammern zu verwerthen, mißglückte völlig, und auch ein späterer Vorschlag von Gossage, das Schwefelwasserstoffgas durch Eisenoxyd zu absorbiren und das Schwefeleisen in Kiesöfen zu verbrennen (s. u.), hatte im Großen keinen Erfolg. Nach einem anderen Vorschlage von Gossage sollte man das H_2S-Gas in Eisenchloridlösung leiten, welches dadurch unter Schwefelausscheidung in Eisenchlorür übergeht, und letzteres sollte durch Einwirkung der Luft wieder in Chlorid übergeführt werden; aber das ging eben im Großen sehr schwer mit hinreichender Vollständigkeit an.

Später ist dieser Vorschlag mehrmals wieder aufgenommen worden (vergl. unten). Was aber einem so erfinderischen Kopfe und zugleich praktisch erfahrenen Manne wie Gossage so völlig mißlang, daran mußten auch die Bemühungen vieler Anderen scheitern. Die Schwierigkeit lag eben in der Verwerthung eines so verdünnten, und zwar ungleichmäßig verdünnten, Schwefelwasserstoffs, und ist erst dadurch überwunden worden, daß spätere Erfinder ein concentrirteres und gleichmäßiger zusammengesetztes Gas dargestellt haben. Die Verwerthung des Schwefelwasserstoffs wird weiter unten im Zusammenhange beschrieben werden.

durch beseitigt, daß er sie vor dem Ablauf in die städtischen Abzugscanäle erst reinigte. Dies geschah in drei Gruben, welche die Laugen abwechselnd vor ihrem Abfluß passiren mußten; in diesen wurden sie mit dem wesentlich aus Eisenhydroxyd, etwas Mangansuperoxyd, Calciumsulfat und Calciumcarbonat bestehenden Klärschlamm der neutralisirten Manganlauge von der Weldon'schen Braunsteinregenerirung vermischt, wodurch sie vollkommen entfärbt und entschwefelt wurden; die klare Flüssigkeit konnte dann abgelassen werden, und der wieder ausgeschaufelte Rückstand wurde nach einigem Aussetzen an der Luft wieder brauchbar, indem der Luftsauerstoff, wie bei der Gasreinigungsmasse, unter Schwefelausscheidung die Metallhydroxyde regenerirte. Man könnte dies zu einem continuirlichen Processe machen, wenn man die Lauge mit Eisen- oder Manganoxydhydrat mischte und Luft durchleitete, wodurch das gebildete Metallsulfid immer wieder zu Oxydhydrat und Schwefel oxydirt würde.

Der Generalinspector der englischen Sodafabriken, Angus Smith, nahm s. Z. dieses Verfahren sehr günstig auf und suchte es weiter auszubilden, worüber ich im Polyt. Journ. **236**, 132 berichtet habe. Es kommt dies auf dieselbe Reaction wie die (erst später patentirte) Entschwefelung der Sodarohlaugen nach Pauli's Verfahren (S. 531) heraus. Auch ohne diese weitere Ausbildung, in seiner ursprünglichen Gestalt, hat sich das Verfahren seinem Zwecke vollkommen entsprechend gezeigt, wie der Regierungsinspector im Jahre 1876 fand (Local Governm. Report, p. 226). Eine erhebliche Menge Schwefel fand sich in den Gruben niedergeschlagen.

A. M. und J. F. Chance haben die Anwendung des unten zu beschreibenden Verfahrens der Behandlung des Sodarückstandes mit Kohlensäure auch für die gelben Laugen von alten Rückstandshaufen patentirt (Engl. Pat. Nr. 3182, 1888).

III. Austreibung des sämmtlichen Sulfid-Schwefels der Sodarückstände in Form von Schwefelwasserstoff.

Alle Methoden, welche darauf abzielen, „oxydirte" Sodarückstände zu verwerthen, leiden an dem Grundfehler, daß bei der Oxydation eine große Menge des Schwefels in Calciumsulfit und Sulfat übergeht und dadurch vollständig verloren geht, so daß man bestenfalls nur 40 bis 50 Proc. des Schwefels wieder erhalten kann (meist weniger, S. 737). Außerdem ist dies nur möglich durch Aufwendung einer sehr großen Menge von Salzsäure, nämlich 3 bis 4 Thle. auf 1 Thl. Schwefel, was bei den heutigen Werthverhältnissen die Rentabilität des Verfahrens fast überall ausschließt, ausgenommen da, wo man große Mengen von verdünnter, sonst nicht verwerthbarer Salzsäure erhält, was aber eben in einer gut geleiteten Sodafabrik heute nicht mehr vorkommt.

Es ist begreiflich, daß man sich unter diesen Umständen bei dem Schaffner'schen und Mond'schen Verfahren nicht beruhigen konnte, und die früher schon gemachten Versuche aufnahm, sämmtlichen Schwefel des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefelcalciums zu gewinnen, was wohl nur in Form von Schwefelwasserstoff denkbar ist. Diese früheren und einige spätere Versuche sollen nur kurz

angeführt werden, während die Verfahren von Schaffner und Helbig, von Opl und Miller und von Claus und Chance mit den sich an diese eng anschließenden Modificationen ausführlicher betrachtet werden sollen.

Das grundlegende (englische) Patent ist das von Gossage, vom Jahre 1837 (Nr. 7416). Er mischt Sodarückstand mit etwas Wasser und zersetzt mit Salzsäure; oder breitet den nassen Rückstand auf durchbrochenen Platten aus und läßt Kohlensäure darüber streichen; das Schwefelwasserstoffgas soll durch Streichen über Sodarückstand von Kohlensäure befreit, in einen Gasbehälter gesammelt und zu Schwefelsäure verbrannt werden; das bei Anwendung von Kohlensäure entstehende Calciumcarbonat sollte immer wieder in den Sodaproceß zurückgehen. Von Salzsäure konnte ohnehin für diesen Zweck nie ernstlich die Rede sein; selbst wenn diese gar nichts werth wäre, müßte man von ihr absehen, da die Zersetzung des im Sodarückstande enthaltenen Sulfids, Carbonats und Aetzkalks mehr Salzsäure beansprucht, als man bei der Fabrikation des Glaubersalzes vorher erhalten hat. Gossage wollte aber auch in der That nur Kohlensäure zu diesem Zwecke anwenden, nachdem er nachgewiesen hatte, daß dieselbe das Schwefelcalcium Aequivalent für Aequivalent mit Bildung von $CaCO_3$ und H_2S zersetzt. Ein Ueberschuß von Kohlensäure sollte in der Praxis dadurch vermieden werden, daß man das Gas immer systematisch durch frischen Rückstand gehen ließ, wozu zwei Thürme mit mehreren Rosten über einander angelegt waren. Noch im Jahre 1854 war Gossage so fest von der Durchführbarkeit dieser Idee überzeugt, daß er mit einer ganzen Anzahl von Sodafabrikanten in Widnes einen Vertrag auf eine Reihe von Jahren abschloß, um ihren Rückstand auf diese Weise zu behandeln. Aber es stellte sich bei der praktischen Ausführung heraus, daß die erzeugte Schwefelsäure nicht entfernt die Kosten deckte, und obwohl, mit einer Ausnahme, sämmtliche Fabrikanten Gossage seines Contractes entbanden, so mußte er doch fast sein ganzes Vermögen zur Entschädigung der einen Firma hergeben, welche an dem Contracte festhielt. Der Versuch, den Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure zu verbrennen, um das Gas in Bleikammern zu verwerthen, mißglückte völlig, und auch ein späterer Vorschlag von Gossage, das Schwefelwasserstoffgas durch Eisenoxyd zu absorbiren und das Schwefeleisen in Kiesöfen zu verbrennen (s. u.), hatte im Großen keinen Erfolg. Nach einem anderen Vorschlage von Gossage sollte man das H_2S-Gas in Eisenchloridlösung leiten, welches dadurch unter Schwefelausscheidung in Eisenchlorür übergeht, und letzteres sollte durch Einwirkung der Luft wieder in Chlorid übergeführt werden; aber das ging eben im Großen sehr schwer mit hinreichender Vollständigkeit an.

Später ist dieser Vorschlag mehrmals wieder aufgenommen worden (vergl. unten). Was aber einem so erfinderischen Kopfe und zugleich praktisch erfahrenen Manne wie Gossage so völlig mißlang, daran mußten auch die Bemühungen vieler Anderen scheitern. Die Schwierigkeit lag eben in der Verwerthung eines so verdünnten, und zwar ungleichmäßig verdünnten, Schwefelwasserstoffs, und ist erst dadurch überwunden worden, daß spätere Erfinder ein concentrirteres und gleichmäßiger zusammengesetztes Gas dargestellt haben. Die Verwerthung des Schwefelwasserstoffs wird weiter unten im Zusammenhange beschrieben werden.

In Fowler's englischem Patente (Nr. 7831, 1838), das ebenfalls feuchte Sulfide mit Kohlensäure zersetzen will, ist unreine Kohlensäure (aus Feuergasen) zu diesem Zwecke erwähnt. Dies wird in einem späteren Patente von Gossage (391, 1852) weiter ausgeführt, und namentlich auch Kalkofen-Kohlensäure als wichtigstes Mittel zu dem Zwecke erwähnt. Blair (Pat. Nr. 319, 1858) nimmt die Sache auf und will die Oberfläche des Rückstandes durch Umrühren erneuern.

Gossage und die meisten Anderen, die den Sodarückstand mit Kohlensäure zersetzen wollten, mußten schon darum einen Mißerfolg erleiden, weil sie in dem verfehlt gerichteten Bestreben nach billiger Arbeit den Rückstand nur in Pulverform, mehr oder wenig angefeuchtet, anwendeten, wobei das Gas nur ganz oberflächlich wirken konnte. Erst als man sich entschloß, den Rückstand in Form eines dünnen, feingemahlenen Breies anzuwenden und die Kohlensäure trotz der viel höheren dazu erforderlichen Kraft hindurchzupressen, konnte man dahin kommen, einerseits das Schwefelcalcium vollständig zu zersetzen und andererseits die CO_2 fast ganz gegen H_2S auszutauschen.

Rawes (Engl. Pat. Nr. 1393, 1882; Deutsch. Pat. Nr. 25 571) beschreibt die Zersetzung von mit Wasser zu Brei angemachtem Sodarückstand durch eingepreßte Kohlensäure, wobei er die Zersetzung dadurch befördern will, daß er Natriumcarbonat als „Ueberträger" zusetzt, in der, allerdings ganz irrigen, Ansicht, daß das Natriumsulfid leichter als das Calciumsulfid durch Kohlensäure zersetzt werde. (Im Gegentheil braucht man zur Zersetzung von CaS nur ein Mol. CO_2 : $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$, während bei Na_2S zwei Mol. CO_2 gebraucht werden: $2\,Na_2S + 2\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + H_2S$; vergl. S. 526, sowie auch das später zu erwähnende neue Patent von Davidson und Davis, wonach man umgekehrt Chlorcalcium zusetzt, um das schon von vornherein vorhandene Schwefelnatrium auch sicher in CaS umzuwandeln!) Die Versuche von Kemp (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 144) sollten das Verfahren von Rawes stützen, haben aber gar keinen Werth, da er gleich von vorn herein dem Sodarückstande Natriumbicarbonat zusetzte und keinen Gegenversuch ohne solchen Zusatz machte.

Grouven (Deutsch. Pat. Nr. 29 848) will frischen oder alten Rückstand mit 10 Proc. Sägespänen und 10 bis 25 Proc. heißem Wasser mischen, durch Pressen in Röhren formen, diese an der Luft trocknen, wobei sie bald erhärten, und mit überhitztem Wasserdampf in einem Retortenofen erhitzen, wobei sie entschwefelt werden und einen 87 bis 90 Proc. CaO enthaltenden Rückstand geben, der als Mörtel oder Dünger verwerthet werden kann. Das H_2S-Gas sollte jedenfalls ebenfalls verwerthet werden, obwohl in dem Patente davon nicht die Rede ist, sondern dort nur die Austreibung sämmtlichen Schwefels in Form von H_2S beschrieben wird, ohne zu sagen, was man mit diesem anfangen solle.

Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. Nr. 1371, 1888) wollen in ganz analoger Weise den Sodarückstand mit so viel Thon mischen, daß später Cement entstehen kann, in Ziegeln formen und in einer Reihe von Kammern mit überhitztem Wasserdampf behandeln, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben; schließlich wird so weit erhitzt, bis wirklich Cement entsteht. Wenn der Soda-

dem ist zu demselben Behufe nöthig, daß an keiner Stelle des ganzen Apparates Schwefelwasserstoff entweichen kann, was dadurch erreicht wird, daß man dafür sorgt,

1. daß in den Entwicklern und den Zersetzungsgefäßen und Apparaten des Schwefelwasserstoffs kein Druck entstehen kann, was durch Kamine, Ventilatoren, Pumpen ꝛc., die an geeigneten Punkten angebracht sind, leicht erreicht wird;

2. daß in den Schwefelwasserstoffzersetzern stets eine größere Menge von schwefliger Säure vorräthig gehalten wird, als dem zuströmenden Schwefelwasserstoff aus den Entwicklern entspricht, so daß nie Gefahr vorhanden ist, daß Schwefelwasserstoff im Ueberschuß auftreten oder entweichen kann.

ad II. Da in den Sodarückständen, von den Materialien und Oefen herrührend, eine gewisse Menge Kieselerde und Thonerde (Schlacken) enthalten ist, die, wenn sie bei dem regenerirten Kalk verbleiben, sich in kurzer Zeit darin so anreichern würde, daß derselbe zur Sodafabrikation ganz ungeeignet wäre, so ist es durchaus nöthig, diese Unreinigkeiten an irgend einer Stelle zu beseitigen.

Man erreicht diesen Zweck entweder durch Abschlämmen, oder dadurch, daß man die Zersetzungsrückstände durch ein feines Sieb passiren läßt. Die schlackigen Theile des Sodarückstandes und der Kohle ꝛc. sind nämlich schwerer und gröber, als die durch die Zersetzung ausgeschiedene Magnesia. Die auf die eine oder die andere Art abgeschiedenen Massen betragen 25 bis 30 Proc. des gesammten trockenen Sodarückstandes und enthalten sämmtliche den Sodaschmelzproceß benachtheiligenden Unreinigkeiten — Schlacken — desselben und einen Theil des beim Schmelzen der Rohsoda zugesetzten Kalksteins.

ad III. Die Regeneration des Chlormagnesiums und des Kalkes aus den von den Schlacken befreiten Zersetzungsrückständen erfolgt einfach durch Einleiten von Kohlensäure oder kohlensäurehaltiger Luft (Feuergasen ꝛc.) in dieselben.

ad IV. Der von den Entwicklern kommende Schwefelwasserstoff wird mittelst mechanischer Vorrichtungen, wie unter ad I schon erwähnt, in geeigneter Weise mit schwefliger Säure und einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium zusammengebracht, wozu sich sowohl Bottiche als auch Thürme sehr gut eignen. Bei letzteren, den Thürmen, ist die Anordnung so zu treffen, daß der Schwefelwasserstoff unten, die schweflige Säure etwas höher im Thurme eingeführt wird. Der abgeschiedene Schwefel, der sich durch die eigenthümliche Wirkung des zugesetzten Chlorcalciums oder Chlormagnesiums nun auffallend rasch absetzt, wird durch Decantiren oder Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, und letztere immer wieder in den Proceß zurückgenommen, wodurch sich der Verlust der erforderlichen Chlorverbindungen auf ein Minimum reducirt. Die Gasleitungsröhren sind derart angeordnet, daß sie von außen jeder Zeit leicht zugänglich sind und schnell gereinigt werden können.

(Die Anlage mit den einzelnen Apparaten ist in der ersten Auflage a. a. O. gezeichnet und näher erklärt.)

Die erforderliche schweflige Säure wird entweder aus Schwefelerzen oder Schwefel oder durch Verbrennung eines Theiles des Schwefelwasserstoffs erzeugt, oder irgend welchen SO_2 haltigen Hüttengasen entnommen und entweder direct

in die Zersetzungsapparate geleitet, oder erst zu einer Lösung von SO_2 in Wasser oder einer Lösung von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ verdichtet.

Man sollte auf diesem Wege nach Angabe der Erfinder 90 bis 95 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels und 80 Proc. des Kalkes als kohlensauren Kalk, geeignet zum Sodaschmelzen, zurückerhalten, ohne wesentlichen Verlust an Chlormagnesium; die Rückstände würden auf $^1/_5$ der bisherigen herabgemindert und wären ganz unschädlicher Natur.

Bei Chance (genaue Beschreibung a. a. O.) wurde die erste Reaction in stehenden, mit Rührwerk versehenen Cylindern ausgeführt, die vier Tonnen Sodarückstand faßten. Der Rückstand wurde ganz frisch von der Laugerei durch mechanische Vorrichtungen mit heißer Chlormagnesiumlauge von 1,20 specif. Gew. (enthaltend 25 Proc. $MgCl_2$) unter Erwärmung durch indirecten oder besser durch directen Dampf verrührt, wobei reiner Schwefelwasserstoff in Strömen entweicht. Durch Anwendung mehrerer, abwechselnd beschickter Gefäße kann man einen Strom von fast gleichbleibender Stärke erzeugen, wie er für die Verwerthung des Schwefelwasserstoffs weitaus am günstigsten ist. Der Schwefelwasserstoff wurde zur Schwefelsäurefabrikation verwendet, da man trotz aller Bemühungen das von Schaffner und Helbig vorgeschriebene Verfahren (Verbrennung eines Drittels des H_2S zu SO_2, und Zusammenbringen von 1 Vol. SO_2 mit 2 Vol. H_2S in Gegenwart von Chlorcalciumlösung) im Großen nicht durchführen konnte. Statt 90 Proc. erhielt man nur 75 bis 80 Proc. des Schwefels in Folge der Bildung von viel Schwefelsäure; augenscheinlich traten auch noch andere Uebelstände auf.

Für das zweite Hauptstadium des Verfahrens, die Wiedergewinnung von Chlormagnesium und Calciumcarbonat aus dem breiförmigen Gemisch von Magnesia und Chlorcalcium durch Einleiten von Kohlensäure, ist die billige Beschaffung der Kohlensäure natürlich der Angelpunkt. Man kann dabei nur an Rauchgase oder Kalkofengase denken, die bestenfalls zur Hälfte ausgenützt werden und nicht unerhebliche Kosten für Pumpen verursachten. Man bewirkte bei Chance die Carbonisirung des Productes von zwei Tonnen Sodarückstand durch sechsstündige Behandlung mittelst eines Stromes von 15 bis 20 procentigen Kalkofengasen, welcher durch eine Luftpumpe von 0,4 m Cylinderdurchmesser, 0,9 m Hub und 60 Umdrehungen in der Minute geliefert wurden. Für die Beendigung der Operation hatte man ein sehr wichtiges Kennzeichen darin aufgefunden, daß nach Fällung alles Kalkes in Form von $CaCO_3$ Eisen in Lösung geht und darin nachgewiesen werden kann.

Der dabei erhaltene kohlensaure Kalk, dessen Analyse a. a. O. gegeben ist, war viel zu unrein zum Sodaschmelzen, und seine weitere Reinigung hätte wohl zu viel Kosten gemacht. Chance macht darauf aufmerksam (a. a. O. S. 208), daß er sich vielleicht besser zur Cementfabrikation eignen würde.

Ein sehr wichtiger Punkt war natürlich die Wiedergewinnung des Chlormagnesiums, das zwar in Staßfurt sehr wenig werth ist, aber anderweitig unmöglich verloren gegeben werden kann. Bei den Versuchen von Chance soll man etwa 4 Proc. des Chlormagnesiums verloren haben. Schon dies würde nicht übermäßig erscheinen, und dieser Verlust hätte sich vielleicht noch herab=

mindern lassen. Freilich muß die Chlormagnesiumlauge immer wieder durch Eindampfen concentrirt werden.

A. a. O. werden von Chance u. A. auch ausführliche, allerdings zum Theil recht hypothetische Kostenberechnungen angeführt, die von 1 Penny bis $3^1/_3$ Pence pro „Unit"-Schwefel im Pyrit schwanken, entsprechend 4 bis $13^1/_3$ Mk. pro Tonne 48 procentigem Schwefelkies. Augenscheinlich muß man die höhere der beiden Grenzzahlen als richtig annehmen, und damit vergleichen, daß damals spanischer Kies 6 d. pro Unit = 24 Mk. pro Tonne kostete. Daher schickte sich auch eine Anzahl von großen englischen Fabriken dazu an, das Verfahren einzuführen, stand aber davon ab, als die Pyritgesellschaften den Preis des Schwefels auf die Hälfte herabsetzten; seitdem ist der Preis noch weiter gesunken (vergl. **1**, 41) und war mithin an eine Durchführung des Schaffner-Helbig'schen Verfahrens als Concurrenz mit Schwefelkies nicht mehr zu denken. Anders wäre es gegangen, wenn nach der ursprünglichen Idee der Erfinder der Schwefel im freien Zustande, also wie der sicilianische, gewonnen worden wäre, aber das hatte sich eben als unausführbar gezeigt.

Eine sehr vollständige Untersuchung der Vorgänge bei dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren, wie sie in solcher Gründlichkeit noch wenigen technischen Processen zu Theil geworden ist, haben Stingl und Morawski geliefert (Journ. f. prakt. Chem. **20**, 76 ff.; auszüglich Wagner's Jahrb. 1879, S. 274). Da obiges Verfahren nur noch historischen Werth hat, so muß ich auf jene auch rein chemisch sehr interessante Abhandlung im Original verweisen, und kann hier nur wenige Worte darüber sagen. Die Verfasser weisen historisch nach, wie die einzelnen jenes Verfahren ausmachenden Reactionen allmälig entstanden sind; schon Gossage war der Sache ganz nahe, kam aber nicht ganz zum Ziele. Die Reaction zwischen CaS, $MgCl_2$ und H_2O beruht auf der intermediären Bildung von Schwefelmagnesium, das sich sehr leicht zersetzt. Bei der Einwirkung von SO_2 auf H_2S und H_2O entsteht immer Pentathionsäure; die Gegenwart von $CaCl_2$ &c. hat darauf keinen Einfluß, und die Pentathionsäure hindert auch gar nicht die Abscheidung des Schwefels. Uebrigens werden nur einige Procent des Schwefels auf diesem Wege verloren. Die Wirkung des Chlorcalciums auf die Ausscheidung des Schwefels ist eine rein mechanische (physikalische), indem die kleinen Bläschen des letzteren durch Diffusion der Salzlösung in das Innere der Bläschen in flockige Massen verwandelt werden.

Seit der Untersuchung von Debus über die Wackenroder'sche Flüssigkeit (Liebig's Annalen 1888, **244**, 76) wissen wir, daß bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2 ein Theil des Schwefels in wirkliche Lösung übergeht, aus der er durch Chlorcalcium und die meisten anderen Salze „ausgesalzen" wird. Hiernach sind die Ausführungen von Stingl und Morawski zu erweitern.

Aarland (Polyt. Journ. **239**, 47) wollte das Schaffner-Helbig'sche Verfahren dadurch billiger machen, daß an Stelle des Chlormagnesiums Chlorcalcium angewendet würde. Rickmann (Chem.-Ztg. 1880, S. 254) konnte durch Kochen der Rückstände mit concentrirter Chlorcalciumlösung keine Zersetzung erzielen. Ich habe nachgewiesen (Polyt. Journ. **243**, 159), daß eine solche Zersetzung bei anhaltendem Kochen mit Chlorcalciumlösung allerdings stattfindet, und

in höherem Grade, als durch Kochen mit Wasser allein, aber doch viel zu unvollständig, um das Verfahren praktisch ausführbar zu machen.

Weldon (Engl. Pat. Nr. 99, 1883) will für das Schaffner-Helbig'sche Verfahren die Magnesiumchloridlaugen anwenden, die bei der Fabrikation von chlorsaurem Kali mittelst Magnesia statt Kalk (nach Muspratt und Eschellmann) übrig bleiben.

Kynaston (Deutsch. Pat. Nr. 34825; Engl. Pat. Nr. 2473, 1885) will den Rückstand auf Schwefel und Calciumsulfit verarbeiten. Er setzt auf 1 Mol. CaS je 1½ Mol. Magnesiumchlorid als Lösung von 1,20 bis 1,225 zu, wobei sämmtliches CaS seinen Schwefel als H_2S abgiebt (also wie bei Schaffner und Helbig). Das zurückbleibende Gemisch von $CaCl_2$ und $Mg(OH)_2$ wird mit SO_2 behandelt, erzeugt durch Verbrennung von Pyrit oder von H_2S. Hierdurch geht folgende Reaction vor:

$$CaCl_2 + Mg(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + MgCl_2 + H_2O.$$

Das Calciumsulfit scheidet sich unlöslich aus, während das regenerirte $MgCl_2$ immer von Neuem wie oben benutzt wird. Das Calciumsulfit wird gewaschen, mit Wasser angerührt und von dem wie oben gewonnenen H_2S so viel eingeleitet, daß auf 1 Mol. $CaSO_3$ 2 Mol. H_2S kommen; gleichzeitig werden auch 2 Mol. HCl als Flüssigkeit oder in Gasform eingeführt, so daß folgende Reaction entsteht:

$$CaSO_3 + 2H_2S + 2HCl = CaCl_2 + 2S + 3H_2O.$$

Hierbei sollen angeblich keine Thionsäuren entstehen, weil man keine freie SO_2 hat [?]. Der Rest des $CaSO_3$ soll in Bisulfit umgewandelt und verwerthet werden (vgl. später über dasselbe Verfahren).

Ueberführung des Schwefels der Sodarückstände in Calcium-Sulfhydrat.

Nach Kraushaar (Polyt. Journ. **226**, 412) kann man bis 90 Proc. alles Schwefels der Sodarückstände als Calciumsulfhydrat, CaS_2H_2, in Lösung bringen, wenn man diese mit Wasser versetzt und der Einwirkung des Dampfes bei fünf Atmosphären in einem mit Rührwerk versehenen Eisencylinder aussetzt. Das Calciumsulfhydrat ließe sich in der Gerberei zum Enthaaren der Felle verwenden (vgl. Polyt. Journ. **218**, 355), oder auch in der Weise auf Schwefel verarbeiten, daß man die mit Dampf von fünf Atmosphären behandelten und dann filtrirten Sodarückstände, welche von schleimiger Beschaffenheit sind, flach ausbreitet; nach 24 Stunden sind sie schon so weit getrocknet, daß man sie mit der Schaufel zerschlagen kann; sie bedecken sich dabei an der Oberfläche mit der grüngelben Färbung, welche für oxydirte Sodarückstände charakteristisch ist, erwärmen sich und das $Ca(SH)_2$ geht in CaS_2 und CaS_2O_3 über. Die an letzterem reichen Laugen werden mit der vorher erhaltenen Lösung von $Ca(SH)_2$ in solchen Mengen vereinigt, daß die drei Schwefelverbindungen das richtige Verhältniß für die Niederschlagung mit Salzsäure erhalten. Die vermehrten Kosten für Dampf sollen durch die verminderten Kosten für Arbeit, namentlich aber

durch die Mehrausbeute reichlich aufgewogen werden. (Versuche, ob man dabei wirklich bedeutend mehr Schwefel als bei dem gewöhnlichen Verfahren, als solchen, erhalte, sind a. a. O. nicht angeführt; nach Privatmittheilungen von M. Schaffner ging im Gegentheil bei in Außig nach Kraushaar's Methode angestellten Versuchen mit fünf Atmosphären Dampfdruck nur ein kleiner Theil des Schwefels in Lösung und dabei schien das CaS_2H_2 bei der herrschenden Temperatur wieder zersetzt zu werden, da, sobald der Druck nachließ, massenhaft Schwefelwasserstoffgas entwich. Keinesfalls könnten auch nur entfernt 9 Proc. des Schwefels gewonnen werden; aber nur bei einem wesentlich höheren Schwefelausbringen als dem heutigen habe das Verfahren einen Werth, weil die Arbeitslöhne &c. viel höher kämen und die Zersetzung der erhaltenen Laugen Umstände mache. Man vergleiche jedoch weiter unten die im Großen nach Miller und Opel erhaltenen Resultate.)

Von dieser Reaction macht auch Weldon Gebrauch (Engl. Pat. Nr. 99 u. 100 von 1883). Simpson beschreibt einen Apparat zur Behandlung des Sodarückstandes mit Wasser oder Salzlösungen unter Hochdruck (Engl. Pat. Nr. 739, 1883).

Opl (Deutsch. Pat. Nr. 23142) schlug vor, das Schwefelcalcium der Sodarückstände durch Behandlung der letzteren mit Schwefelwasserstoff in Calciumsulfhydrat umzuwandeln und so in Lösung zu bringen, wobei aller Sulfidschwefel, außer demjenigen des Schwefeleisens, in Lösung geht. Dies geschieht durch Mischen der Rückstände mit 2 bis 3 Thln. Wasser und Durchtreiben von Schwefelwasserstoff durch diesen Schlamm in eisernen Cylindern mittelst eines Gebläses. Die von dem neuen, unschädlichen Rückstand getrennte Lauge enthält doppelt so viel Schwefel als der erste Rückstand und kann nach Mond &c. verarbeitet werden, besser aber wie folgt. Man zersetzt die eine Hälfte der Lauge durch Einpressen von kohlensäurehaltigen Feuergasen, so daß reines Calciumcarbonat gefällt wird, während H_2S entweicht und zur Löslichmachung des CaS in neuem Sodarückstand verwendet wird. Die andere Hälfte der Lauge wird mit Luft so weit oxydirt, daß normale Schwefellauge entsteht (also wie in Salindres u. a. O., S. 738), und dann wird durch Salzsäure daraus Schwefel gefällt. Wenn man auf die Gewinnung von reinem Calciumcarbonat verzichtet, so läßt man einfacher beide Vorgänge in einem Apparate eintreten, indem man CO_2 direct auf in Wasser suspendirten Sodarückstand einwirken läßt. Dabei entsteht zuerst H_2S, der auf das noch übrige CaS wirkt und daraus $Ca(SH)_2$ bildet; die Lauge wird dann wie oben mit Luft oxydirt und der Schwefel daraus mit Säure gefällt; der Rückstand enthalte 95 Proc. $CaCO_3$ und sei zum Sodaschmelzen brauchbar [?]. Man gewinne so 98 Proc. des Rückstandsschwefels [?] mit $^1/_3$ der bei dem Processe erzeugten Salzsäure [?].

Nach einem neueren Patente von H. v. Miller und Opl (Deutsch. Pat. Nr. 28067; Engl. Pat. Nr. 2334, 1884) verbindet man das Opl'sche Verfahren mit demjenigen von Kraushaar, indem die Lauge von Calciumsulfhydrat, die man aus Sodarückstand durch CO_2, H_2S oder hochgespannten Wasserdampf erhalten hat, durch Erhitzen in Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff zerlegt:

$$Ca(SH)_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,H_2S.$$

Zu diesem Zwecke wird die Lauge in einem geschlossenen eisernen Kessel mit Rührwerk erhitzt; der entweichende Schwefelwasserstoff wird durch Abkühlung von Wasserdampf befreit und zur Hälfte verwendet, um frischen Sodarückstand in $CaSH_2$ umzuwandeln, zur anderen Hälfte in einen Gasbehälter geführt und auf Schwefelsäure oder freien Schwefel verwerthet.

Dieses Verfahren ist, wie Hasenclever berichtet (Chem. Ind. 1889, S. 434) in der chemischen Fabrik Rhenania im Großen gründlich durchprobirt worden, da es vor demjenigen von Chance den Vorzug bietet, reines H_2S und Aetzkalk (statt $CaCO_3$) zu liefern, so wie auch eine billigere Anlage zu erfordern. Der Sodarückstand wurde mit Wasser aufgeschlämmt (I) und in horizontalen cylindrischen Apparaten mit Rührwerk (II und III) durch Schwefelwasserstoff das CaS in Sulfhydrat umgewandelt. Die dieses enthaltende Lauge wird in einem anderen Rührer (IV) mit Dampfmantel vorgewärmt und tritt nach einander in eine Batterie von drei anderen ähnlichen Rührwerken V, VI, VII ein, wo das Sulfhydrat durch Wasserdampf zersetzt wird, der zuerst über die Flüssigkeit in den unteren Cylinder VII und dann in gleicher Weise durch VI und V einströmt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff mit dem überschüssigen Wasserdampf gelangt in den Mantel des Vorwärmers IV, wo der Wasserdampf sich theilweise condensirt und dabei die Sulfhydratlauge für die Zersetzer V bis VII vorwärmt. Der Rest des Wasserdampfes wird in einem Röhrenkühler VIII verdichtet und der davon befreite Schwefelwasserstoff durchstreicht nun die mit Rückstandsschlamm beschickten Rührcylinder III und II, wo er zur Hälfte für Umwandlung von CaS in $Ca(SH)_2$ verwendet wird, während die andere Hälfte zur Verfügung bleibt.

Es zeigte sich, daß die Umwandlung des sämmtlichen CaS der Rückstände in lösliches Sulfhydrat leicht vor sich geht, und zwar unter Wärmeentwickelung, so daß man die Absorptionsrührer II und III mit Wasser kühlen muß. Man erhält dabei Laugen bis zu 28° B., mit 212 g Schwefel im Liter. Dagegen tritt die Zersetzung der Lauge durch Wasserdampf nur anfangs genügend stark ein, und die Entschwefelung findet um so langsamer statt, je weiter sie fortschreitet. Zwar kann man den größten Theil des Schwefelwasserstoffs wirklich austreiben, aber mit enormem Kohlenverbrauch für Dampferzeugung (etwa der 90fachen der thermochemisch berechneten Menge, was meine wiederholte Warnung vor dem unvorsichtigen Gebrauche thermochemischer Daten für technische Zwecke rechtfertigt!) Hierdurch werden die allzu sanguinischen Behauptungen Weldon's über diesen Gegenstand (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 171) allerdings gründlich widerlegt.

Hasenclever macht hierbei mit allem Rechte darauf aufmerksam, daß der Vortheil, reinen Schwefelwasserstoff gegenüber 33procentigem zu bekommen, kein so gar großer ist. Die Berechnung ergiebt für Schwefelsäurefabrikation bei reinem H_2S ein Röstgas mit 8,8 Vol.-Proc., bei 33procentigem H_2S ein solches mit 7,2 Vol.-Proc. SO_2. Dies kommt auf dasselbe heraus, was durch die von Chance gegebene Curve (s. u.) illustrirt wird, und wird am besten dadurch bestätigt, daß, wie wir sehen werden, man sogar mit 25procentigem H_2S recht gut arbeiten kann.

Die in der chemischen Fabrik Rhenania angestellten Versuche sind von Deutecom und Rothe genauer beschrieben worden (Chem. Ind. 1890, S. 25), wo auch der angewendete horizontale Rührcylinder abgebildet ist. Es zeigte sich dabei, daß die Austreibung des H_2S aus den Sulfhydratlaugen bei directem Einleiten des Wasserdampfes viel mehr Kohlen kostete, als bei Umgebung des Rührers mit einem Mantel, in den Wasserdampf von 150 bis 160^0 eintrat und sich dort unter Druck condensiren konnte, während zugleich im Innern noch Dampf zur mechanischen Wegführung des H_2S angewendet wurde. Man brauchte dann in 19 Stunden für einen Rührer 900 bis 1200 kg Heizdampf von fünf bis sechs Atmosphären Ueberdruck und inwendig 250 kg directen Dampf, womit 120 bis 140 kg S als H_2S ausgetrieben wurden. Im Durchschnitt brauchte 1 kg S 10 kg Dampf für diesen Zweck, und ebenso viel im ersten Stadium der Operation (Behandlung des Sodarückstandes), entsprechend $\frac{20}{6,4} = 3,1$ kg Kohlen, was viel zu hoch ist. Auch der langsame Verlauf der Reaction, der die Anwendung vieler und großer Apparate bedingt, ist ein großer Uebelstand. Das ausgeschiedene Kalkhydrat aus unfiltrirten Laugen ist ein graues, sandiges Pulver; auch bei filtrirten Laugen aus Eisengefäßen ist es nie weiß. Es enthält nach dem Trocknen 72,55 Proc. CaO_2H_2, 6,92 Proc. H_2O, 20,11 Proc. $CaCO_3$, 0,42 Proc. $CaSO_4$, und könnte als theilweiser Ersatz des Kalksteins beim Sodaschmelzen angewendet werden. Zur Chlorkalkdarstellung ist es ganz unbrauchbar und beim Kausticiren von Soda zeigt es nur $^1/_3$ der Wirksamkeit von gewöhnlichem Kalkhydrat. Die schmiedeisernen Apparate, Rührer u. s. w. werden in hohem Grade angegriffen. — Hiernach versteht man den Mißerfolg des Verfahrens, das an sich sehr geistreich erdacht ist.

Nach einem weiteren englischen Patente (Nr. 7847, 1884) will v. Miller die Sulfhydratlaugen durch Kohlensäure zersetzen, was in systematischer Weise durch eine Batterie von Apparaten geschehen soll. [Wenn man einmal Kohlensäure anwenden will, so ist das Claus-Chance-Verfahren gewiß billiger, da man dabei die vorgängige Behandlung der Rückstände mit Dampf und Wasser umgeht.]

Gladysc (Fischer's Jahresb. 1885, S. 248) verbindet die Verwerthung des Sodarückstandes mit der Düngerfabrikation. Er behandelt, wie Opl und Claus-Chance, die Rückstände mit Kohlensäure bis zur Bildung von Calciumsulfhydrat und bringt dieses in Lösung, die er nun mit einer Lösung von natürlichen Phosphoriten und dergleichen in schwacher Salzsäure versetzt. Hierbei fällt Bicalciumphosphat aus und wird als Düngemittel verwerthet, während Schwefelwasserstoff entweicht und, wie bei Opl, zur Hälfte verwendet wird, um aus seinem Sodarückstand $Ca(SH)_2$ zu machen; zur anderen Hälfte wird er auf Schwefelsäure oder Schwefel verarbeitet.

Hiermit vermuthlich identisch ist das Verfahren von Lombard (patentirt von Weldon in England Nr. 3384, 1883). Eine genauere Beschreibung davon giebt Weldon im Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 173, aus der hervorgeht, daß man den gesammten Schwefelwasserstoff hinter einander durch drei Rührgefäße saugt, wo er auf Sodarückstand wirkt, und daß man den noch verbleibenden Ueberschuß dann zu SO_2 verbrennt.

Newhall (Engl. Pat. Nr. 3933, 1885) will die durch Behandlung von Sodarückstand mit H_2S erhaltenen Sulfhydratlaugen durch ein Gemisch von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ zersetzen, und die in der Rückstandslauge suspendirt bleibende Magnesia zur Herstellung basischer Steine verwerthen.

Kenyon (Engl. Pat. Nr. 3824, 1883) will den getrockneten Sodarückstand durch überhitzten Wasserdampf direct so zersetzen, daß alles H_2S entweicht und der Kalk als kaustischer oder kohlensaurer zurückbleibt.

Haddock und Leith (Engl. Pat. Nr. 11296 und 15648, 1890) verbinden die Verwerthung des Leblanc-Sodarückstandes mit der Fabrikation von Soda aus Glaubersalz. Sie stellen eine Calciumsulfhydratlösung aus Sodarückstand durch Behandlung mit H_2S oder CO_2 her, versetzen diese mit Natriumsulfatlösung, trennen vom Gyps, zersetzen das Natriumsulfhydrat durch Kohlensäure und verwenden den entweichenden Schwefelwasserstoff zur Umwandlung von neuem CaS aus Sodarückstand in CaS_2H_2. (Hierbei werden sie so viel CO_2 anwenden müssen, daß $NaHCO_3$ entsteht, also doppelt so viel wie bei der Zersetzung von CaS_2H_2, vgl. S. 526.)

Verfahren von Claus und Chance.

Gerade ein halbes Jahrhundert, nachdem Gossage die Verwerthung des Schwefels der Sodarückstände durch Zersetzung des Schwefelcalciums mittelst Kohlensäure vorgeschlagen hatte, womit er trotz aller Anstrengungen keinen ökonomischen Erfolg erzielte (S. 740), gelang es C. F. Claus und, auf Grund seiner Idee, A. M. Chance in Oldbury bei Birmingham, dieses Ziel zu erreichen. Gossage selbst hatte, nach seinem eigenen Ausspruche, 30 Jahre seines Lebens und sein ganzes Vermögen daran gesetzt, den Sodarückstandsschwefel zu regeneriren, ohne ans Ziel zu kommen; aber noch 1861 sprach er es vor der British Association aus, daß er die einzige Möglichkeit zur Verwirklichung jener Idee in der Anwendung der Kohlensäure sehe.

In der That hatten auch viele andere Erfinder denselben Weg verfolgt, wie wir S. 741 gesehen haben, aber keiner von ihnen war glücklicher gewesen. Am nächsten daran schien um 1880 das Verfahren von Schaffner und Helbig (S. 742 ff.), das ja auch Kohlensäure anwendet, aber indirect, nämlich zur Regeneration von Chlormagnesium aus Chlorcalcium in Magnesia, und welches gerade darin einen Vortheil erblicken ließ, weil man in Folge davon mit ganz unreiner Kohlensäure arbeiten konnte. Wie wir oben sahen, wurde das Verfahren zwar nicht von den Erfindern selbst, aber von Chance Brothers in Oldbury 1881 bis 1883 im Großen durchgeführt, und führte dahin, den Schwefel in Form von H_2S zum Preise von etwa 24 Mk. pro 1000 kg zu liefern. Da aber die Pyritgesellschaften den Pyritschwefel auf denselben Preis, und später noch weiter heruntersetzten, so mußte man das Verfahren einstellen, nachdem circa 200000 Mk. darauf verwendet worden waren. Da nun die Apparate einmal vorhanden waren, so experimentirte A. M. Chance, wie er berichtet, weiter, kam auf das Gossage'sche Verfahren zurück und gelangte endlich dazu, den bis dahin stets vorhandenen größten Fehler dieses Verfahrens, die zu große und vor allem zu

ungleichförmige Verdünnung des Schwefelwasserstoffs, zu beseitigen. Allerdings mußte zur wirklich endgültigen Lösung der Aufgabe noch das Verfahren von Claus zur Behandlung des Schwefelwasserstoffs (s. unten) mit herangezogen werden.

Claus kommt übrigens weit mehr Verdienst, als das eben erwähnte, zu. Am 31. December 1883 hatte er ein englisches Patent genommen (Nr. 5958), in dem die Grundzüge des gewöhnlich als Chance-Claus'sches bezeichneten Verfahrens fast vollständig niedergelegt sind. Es fehlt dabei nur die von Chance später eingeführte Trennung der Gase in der Art, daß ein Theil des Stickstoffs der Luft zurückgegeben wird, was freilich ein reicheres Schwefelwasserstoffgas ergiebt, aber gleichzeitig eine viel größere Complication des Apparates und Verfahrens herbeiführt, auch nicht frei von der Gefahr eines Entweichens von Schwefelwasserstoff ist, und deshalb, wie wir sehen werden, von vielen Fabrikanten wieder verlassen worden ist. Die letzteren sind also eigentlich ganz zu dem ursprünglich Claus'schen Verfahren zurückgekehrt; aber auch dann bleibt Chance noch das Verdienst, das Verfahren technisch durchgearbeitet und mit großen Geldopfern durch seine ausgezeichnet ausgestattete Fabrik erst wirklich ins Leben gerufen zu haben.

Das eben erwähnte Patent von Claus schreibt vor, den Sodarückstand mit Wasser zu mischen und das Gemisch in einer Reihe mit einander verbundener geschlossener Gefäße (die der Beschreibung nach schon als stehende Cylinder gedacht waren) mit Kohlensäure, am besten in Form von Kalkofengasen, zu behandeln, in systematischer Art, so daß die CO_2 ganz ausgenutzt und schließlich ganz durch H_2S ersetzt wird, und daß eines der Gefäße nach dem anderen als erstes, mittleres und letztes fungirt. Das H_2S-haltige Gas wird dann mit Luft im Verhältniß von 1 Vol. Sauerstoff auf 1 Vol. H_2S gemischt und durch eine heiße (durch die Reaction selbst auf dieser Temperatur erhaltene) Schicht von Eisenoxyd u. dergl. geleitet, wobei die Reaction $H_2S + O = H_2O + S$ vor sich geht. Hier finden sich in der That alle wesentlichen Züge des jetzt üblichen Verfahrens vor.

Das Verfahren von Chance ist in einem Patente (Engl. Pat. Nr. 8666, 1887) und in einem Vortrage (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 162) näher beschrieben worden. Der Grundzug desselben besteht darin, daß man die Wirkung der Kohlensäure auf das Schwefelcalcium zunächst nur so leitet, daß Calciumsulfhydrat entsteht und kein H_2S entweicht; in Folge davon kann man die die unreine Kohlensäure begleitenden Gase, wesentlich aus Stickstoff bestehend, in die Luft gehen lassen. Sobald sich aber diesen Gasen, in Folge der weiteren Einwirkung des CO_2 auf das $Ca(SH)_2$, Schwefelwasserstoff beimengt, läßt man sie in frischen Sodarückstand eintreten, wo der H_2S wieder absorbirt und $Ca(SH)_2$ gebildet wird. Jetzt aber läßt man das an H_2S reiche Gas, das aus einem vorher in der Reihe kommenden Apparate (dem drittletzten) austritt, in einen Gasbehälter strömen, bis sich ihm wieder zu viel Kohlensäure beimengt, worauf man das Gas vom Gasometer absperrt und wieder durch neuen Rückstand gehen läßt. So erreicht man es, unter Voraussetzung einer recht guten Kalkofen-Kohlensäure, daß man einen großen Theil des in dieser enthaltenen Stickstoffs der Luft zurückgeben und dabei ganz regelmäßig ein Gas mit etwa 33 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoffgas erhalten

kann, das sich, wie wir sehen werden, sowohl zur Fabrikation von Schwefelsäure, wie auch zu derjenigen von freiem Schwefel vorzüglich eignet. Seit 1887 ist der Proceß noch erheblich verbessert worden, und bekommt man jetzt regelmäßig Gas mit 36 bis 38 Proc. H_2S.

Eine unerläßliche Vorbedingung für das Gelingen der Operation ist die Beschaffung einer Kohlensäure von möglichst guter, gleichmäßiger Qualität, zugleich aber auch von möglichst billigem Preise. Schon Gossage hatte erkannt, daß in diesem Falle nur das aus Kalköfen entweichende Gas brauchbar sein werde, bei dem die aus dem Brennmaterial (meist Koks) gebildete CO_2 durch die aus dem Calciumcarbonat ausgetriebene verstärkt wird. Indessen ist doch gewöhnlich auch dieses Gas zu wenig reichhaltig und namentlich zu ungleichmäßig zusammengesetzt, um für den vorliegenden Zweck zu genügen, und das Ziel wäre wohl kaum erreicht worden, wenn nicht die Ammoniaksodafabrikation, bei der ja die Verwendung von möglichst starker Kohlensäure ebenfalls unbedingt nothwendig ist, alle Vorarbeiten in dieser Hinsicht geliefert hätte[1]). Aus den sehr großen und hohen, mit Koks ganz regelmäßig betriebenen Kalköfen, wie sie dort eingeführt sind, gewinnt man ein Gas von 30 Vol.-Proc. CO_2 und fast vollkommen sauerstofffrei, wie es hier nothwendig ist, man muß nur die Oefen unten kalt halten, die Hitze nicht zu hoch hinauf steigen lassen und überhaupt ganz regelmäßig beschicken und entleeren. (Hierin soll, wie mir glaubwürdig versichert worden ist, das „Geheimniß" zur Erzeugung reichhaltiger Kalkofen-Kohlensäure im Wesentlichen bestehen.) Das Gas wird natürlich durch einen Scrubber gewaschen und gekühlt und mittelst eines Luftcompressors der Cylinderbatterie zugeführt. Chance giebt z. B. folgende Durchschnitte von je vier alle drei Stunden gemachten Kohlensäurebestimmungen an:

8. Febr. 1888,	Tagesarbeit	28,1,	Nachtarbeit 26,6,
9. „ „	„	27,0,	„ 29,0,
10. „ „	„	28,6,	„ 28,1,
11. „ „	„	29,6,	„ 29,1.

Heutzutage kommt man regelmäßig auf 30 Proc. CO_2.

Wir werden im nächsten Bande, im Capitel Ammoniaksoda, die speciellen Vorschläge Anderer zur Darstellung besonders reiner Kohlensäure zusammenstellen.

Der Sodarückstand wird möglichst frisch (siehe Analysen für diesen Zweck, S. 702 u. 704) mit Wasser zu einem dünnen Brei vermengt, wozu für jede Batterie drei runde Rührwerke von 3,6 m Durchmesser und 2,1 m Tiefe dienen; der Brei wird von den gröberen Stücken durch einen Rost getrennt und in eine Batterie von stehenden Cylindern gepumpt, die durch Röhren mit einander verbunden und mit anderen Röhrenleitungen in der Art versehen sind, daß man Gase nach Belieben in jeden derselben ein- und wieder ableiten kann. Das Gemisch von etwa 30 Proc. CO_2 und 70 Proc. N wird in das erste Gefäß ein-

---

[1]) In seinem Vortrage erkennt Chance mit Dank den Beistand Mond's in dieser Beziehung an.

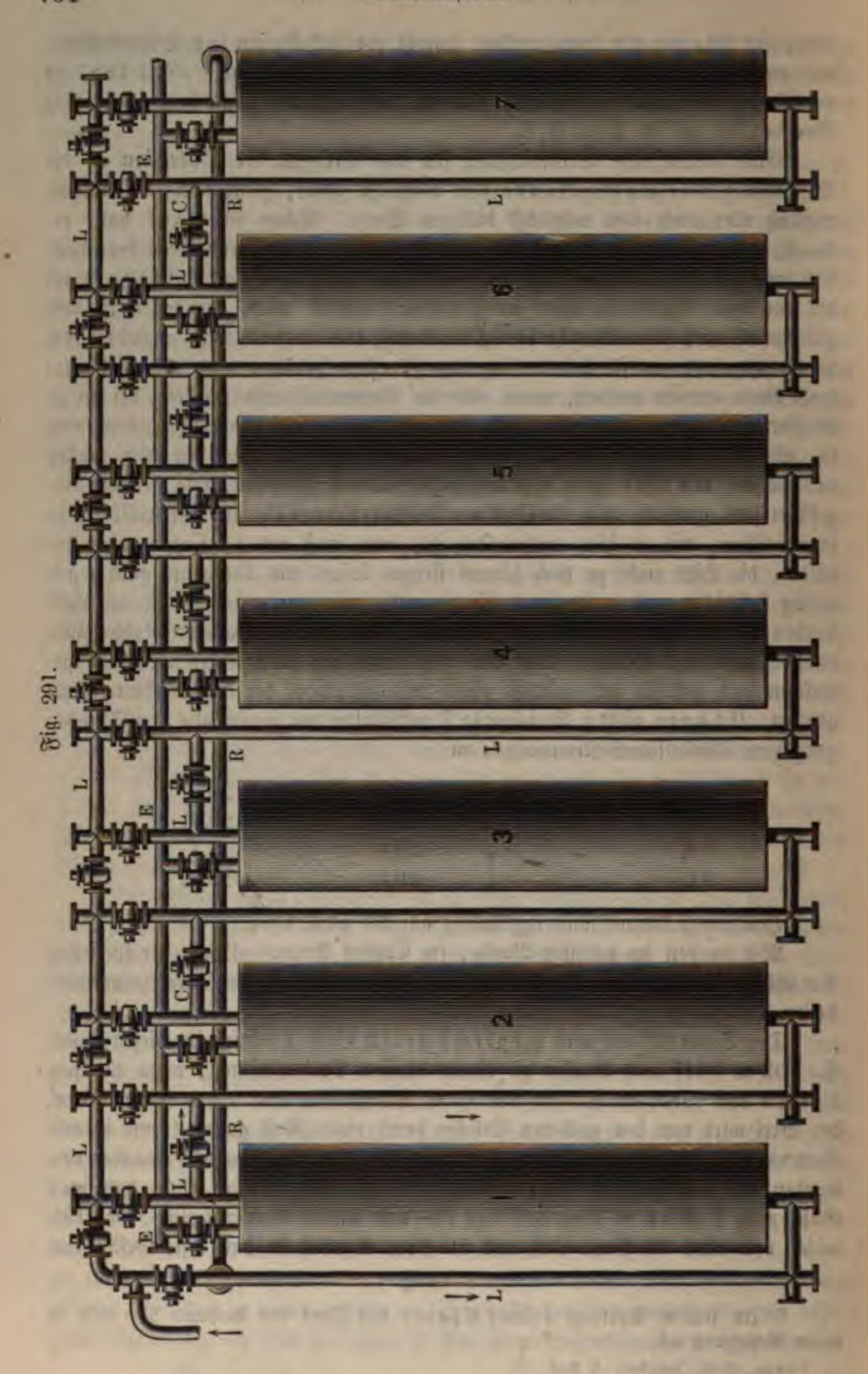


Fig. 291.

gepumpt und muß den Brei von Sodarückstand und Wasser durchstreichen. Hier wird zuerst das Kalkhydrat in Calciumcarbonat umgewandelt, dann aber sofort das Schwefelcalcium unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff wird von den Gasen mitgenommen und wird anfangs schon in demselben, später in dem nächsten Cylinder von dem dort vorhandenen Schwefelcalcium unter Bildung von Calciumsulfhydrat absorbirt:

$$CaS + H_2S = Ca(SH_2).$$

Indem also zuerst die Kohlensäure und darauf der Schwefelwasserstoff absorbirt wird, enthalten die weiter fortgehenden Gase nur noch „Spuren" (?) beider Körper und bestehen fast nur aus Stickstoff; man läßt sie jedoch zur Vorsicht durch einen Eisenoxyd- oder Kalkreiniger gehen, um das H_2S zurückzuhalten. (Freilich gelingt dies in der Praxis oft nicht genügend; aber wohl nur bei unzureichender Sorgfalt, vgl. unten.) Auf diesem Wege wird man eine große Menge von unthätigem, verdünnend wirkendem Stickstoff los. Während dieser Proceß fortgeht, und der Schwefelwasserstoff noch in den letzten Gefäßen von CaS absorbirt wird, ist in den mittleren Gefäßen der Batterie eine andere Reaction eingetreten. Die Kohlensäure wird nämlich in den ersten Gefäßen nur noch unvollständig absorbirt, da man sie einwirken läßt, bis in diesen ersten Gefäßen alles in $CaCO_3$ übergeführt ist; mithin entweicht aus diesen ersten Gefäßen, neben ein wenig H_2S, viel CO_2 und diese wirkt nun auf das inzwischen in den mittleren Gefäßen gebildete $Ca(SH)_2$ folgendermaßen ein:

$$Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S.$$

Das heißt: die Kohlensäure wird auch hier noch fixirt, treibt aber nun ihr doppeltes Volum von Kohlenwasserstoff aus, und giebt dadurch ein hieran sehr reiches Gasgemisch.

Wenn man findet, daß das aus einem der mittleren Gefäße entweichende Gas genügend reich an H_2S ist, um mit Vortheil für letzteren ausgebeutet zu werden, so schließt man den Auslaß des hintersten Gefäßes ab, der bis dahin wesentlich Stickstoff an die atmosphärische Luft abgab und leitet nun das an H_2S reiche Gas aus dem mittleren Gefäße in einen Gasbehälter, so lange, bis der Gehalt an H_2S wieder zu sehr abgenommen hat, und zu viel CO_2 dem Gase beigemischt ist. Jetzt ist auch sicher in dem ersten Gefäße alles CaS in $CaCO_3$ umgesetzt. Man schließt nun den Gasstrom gegen den Gasbehälter hin ab, und läßt ihn wieder durch die hinteren Gefäße gehen, leert aber jetzt das erste Gefäß aus, füllt es mit frischem Sodarückstand und läßt den Gasstrom, der natürlich jetzt zuerst in das Gefäß Nr. 2 eintritt, schließlich auch noch durch das Gefäß Nr. 7 gehen, wo das frische CaS von Neuem H_2S aufnimmt und nur N an die äußere Luft abgiebt. So geht man also systematisch weiter.

Fig. 291 zeigt die Batterie von sieben gußeisernen Cylindern mit den dazu gehörigen Gasleitungen (Schmiedeeisen wird zu stark angegriffen, vgl. S. 750). *LL* ist die Leitung für das Kalkofengas, die in jeden Cylinder von unten eintritt, und oben wieder austritt; durch Stellung der Hähne kann man das Gas

in jeden beliebigen Cylinder eintreten lassen und von diesem durch alle übrigen, immer von unten nach oben, weiter leiten. Die Uebergangsstücke von jedem Cylinder nach der Gasleitung für den nächsten sind mit *CC* bezeichnet. Aus jedem Cylinder führt, außer dem in die Gasleitung *LL* führenden, noch ein besonderes Rohrstück in die Austrittsleitung *EE*, die man weiterhin entweder durch einen Eisenoxydreiniger ins Freie oder in den Gasbehälter führt. Endlich ist noch die Rückleitung *R* vorhanden, durch die man das Gas, wie sonst durch die Stücke *CC*, vom Cylinder Nr. 7 nach Nr. 1 zurückführen kann. Außer den 34 gezeichneten großen Hähnen sind noch Auslaßhähne für den Schlamm und andere Zwecke vorhanden.

Weit besser als Hähne, die zu fortwährenden Klagen über Lecken Veranlassung geben, haben sich mit Kautschuk gedichtete Niederschraubventile bewährt, die im Laufe der Jahre 1892 und 1893 sehr allgemein eingeführt wurden.

Die Cylinder werden jetzt, um dem Drucke besser Widerstand zu leisten, in zwei Hälften gegossen, die in der Mitte der Höhe durch Flanschen mit einander verbunden sind.

Zwei Batterien von sieben Cylindern, jeder davon 1,8 m im Durchmesser und 4,5 m hoch, genügen zur Behandlung des Sodarückstandes von einer täglichen Verarbeitung von 70 Tonnen Sulfat. Man errichtet stets zwei Batterien, die man in der Art betreibt, daß abwechselnd die eine immer Schwefelwasserstoffgas abgiebt, während die andere Stickstoff fortgehen läßt. Die Batterien sollten, um Transportkosten zu sparen, recht nahe bei der Sodalaugerei errichtet werden.

Für Behandlung des Rückstandes von der Verarbeitung von 300 Tonnen Sulfat pro Woche braucht man einen schmiedeisernen Gasbehälter nach Art der Leuchtgasbehälter von 15 m Durchmesser, 4,2 m wirksamer Höhe, und etwa 620 cbm Inhalt. Man darf ihn natürlich nicht einfach mit Wasser absperren. das sich bald mit Schwefelwasserstoff sättigen und durch dessen Oxydation bald auch schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten würde. Am besten hat sich zur Absperrung die Bedeckung des Wassers innerhalb und außerhalb der Glocke mit einer Schicht von schwerem Steinkohlentheeröl („Kreosotöl") bewährt, welches jedes Entweichen von Gas verhütet und nie erneuert zu werden braucht; natürlich muß ein „Schweröl" gewählt werden, dessen specifisches Gewicht immer noch ein wenig unter dem des Wassers ist. Man stellt den Gasbehälter an beliebiger Stelle im Freien auf. Während an einigen Orten, wie bei Chance selbst, solche eiserne Schwefelwasserstoffgasbehälter, natürlich mit einem guten Anstrich versehen, sich sehr gut gehalten haben, sind sie an anderen Orten nach wenigen Monaten zerfressen worden und hat man sie gar nicht mehr erneuert, indem man sich mit öfteren Gasanalysen behilft. Nach dem 29. Alkali Acts' Report sind im Widnes-District zwei der schon errichteten Gasbehälter außer Betrieb gesetzt worden und arbeitet man also ganz ohne solche.

Andererseits kann ich folgende Thatsache berichten. Im Jahre 1893 wurde wegen einer zufälligen Ursache einer der seit 1888 ununterbrochen functionirenden Gasbehälter in der Chance'schen Fabrik entleert, der nie irgend welche Reparaturen als ein Theeren der Außenseite empfangen hatte. Es zeigte sich, daß die Innenfläche ganz gesund und frei von Corrosion war. Dieser Wider-

spruch mit den Erfahrungen in Lancashire ist vermuthlich dadurch zu erklären, daß man dort einen Eisenoxyd-Leinölanstrich anwendete, während bei Chance mit Steinkohlentheer angestrichen wurde. Das Leinöl wird bald zerstört sein, und das Eisenoxyd wird sich im Innern theilweise in Schwefeleisen verwandelt haben, worauf eine Oxydation zu Sulfat und Angriff des metallischen Eisens eintreten konnte; ein Theerfirniß dagegen bietet dauernden Schutz.

Der oben geschilderte Proceß wird durch das Schema Fig. 292 klarer werden. Wir sehen hier eine Batterie von sieben Gefäßen in acht verschiedenen Stadien. Die Pfeile zeigen es an, wo Kalkofengase eingeleitet werden (bezeichnet mit CO_2), wo unbrauchbares Gas in die Luft geblasen wird (bezeichnet mit N) und wo genügend reiches Gas in den Gasbehälter abgeliefert wird (bezeichnet mit H_2S). Die ganz schwarz gezeichneten Kreise bedeuten solche Gefäße, in denen die Wirkung der Kohlensäure zuerst eintritt; die in der Mitte weiß gelassenen sind die zuletzt mit frischem Rückstand beschickten, in denen also alles H_2S zurückgehalten wird; die

Fig. 292.

einfach schraffirten sind zur Entleerung und Neubeschickung ausgeschaltet. Die doppelt schraffirten sind diejenigen, aus denen starkes Schwefelwasserstoffgas abgelassen werden kann (oben als die „mittleren“ bezeichnet).

Die Zeiten für Füllung und Entleerung schwanken einigermaßen je nach dem Zustande des Sodarückstandes und der Beschaffenheit der Menge der Kalkofengase. Verfolgen wir eine Operation durch die hier angedeuteten acht Stadien. Um sieben Uhr Vormittags waren Nr. 1 und 7 mit frischem Rückstand gefüllt; Kalkofengas ging direct nach Nr. 3, von da durch 4, 5, 6, 7 und 1, und von dort durch den Eisenoxydreiniger in die Luft. Dies dauerte 1 Stunde 40 Minuten. Um 8 Uhr 40 Minuten zeigt eine Gasprobe aus Nr. 5 über 30 Proc. H_2S, aus Nr. 1 nur 1 Proc. H_2S. Jetzt wird das Gas aus Nr. 5 in den Gasbehälter abgeleitet; die inzwischen frisch gefüllte Nr. 2 wird eingeschaltet und das Kalkofengas dort angestellt, so daß es durch 2, 3, 4 und 5 geht. Dies geht 2 Stunden 25 Minuten fort, worauf das Gas in 5 unter 30 Proc. H_2S zeigt, während eine Probe des Filtrates von dem Schlamme aus 2 und 3 Bleipapier nicht mehr schwärzt, worauf diese beiden Gefäße zur Entleerung und Neufüllung

ausgeschaltet werden. Um 11 Uhr 5 Minuten stellt man das Kalkofengas auf Nr. 5 ein, und läßt es durch 6, 7, 1, 2 und 3 gehen; aus 3 geht das unbrauchbare Gas durch den Eisenoxydreiniger in die Luft, und zwar bis 12 Uhr 25 Minuten. Alsdann pumpt man das Kalkofengas nach Nr. 4, und durch 5, 6, 7; aus 7 entnimmt man reiches H_2S-Gas bis 3 Uhr 30 Minuten. Dann werden 4 und 5 wieder beschickt, Kalkofengas nach 7 und weiter durch 1, 2, 3, 4, 5 geleitet, von 5 durch den Reiniger in die Luft bis 4 Uhr 35 Minuten. Hierauf geht bis 8 Uhr 20 Minuten Kalkofengas durch 6 7, 1, 2 und aus 2 in den H_2S-Gasbehälter. Um 8 Uhr 20 Minuten wird 6 und 7 neu beschickt, und bis 9 Uhr 20 Minuten CO_2-Gas durch 2, 3, 4, 5, 6, 7 und von da ins Freie geleitet. Von da bis 1 Uhr 5 Minuten geht Kalkofengas durch 1, 2, 3, 4 und dann in den H_2S-Gasbehälter.

Insgesammt finden wir, daß 5 Stunden 5 Minuten lang nutzloses Gas in die Luft und 13 Stunden lang Schwefelwasserstoffgas in den Gasbehälter ging, wobei jedoch 45 Minuten für die Entleerung und Füllung der Gefäße und Umstellung der Hähne abgerechnet werden müssen.

Die Menge des auf diesem Wege zu entfernenden Stickstoffs ist sehr bedeutend. Der Theorie nach könnte man, wenn man die beiden Stadien wie folgt betrachtet:

$$2\,CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + Ca(SH)_2, \qquad (1)$$

$$Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2\,HS \qquad (2)$$

den Stickstoff, der den Sauerstoff in dem ersten Stadium begleitet, also die Hälfte des Gesammtstickstoffs entfernen. Dazu kommt dann noch, daß bei der jenen beiden vorangehenden Reaction, wobei der Aetzkalk durch Kalkofenkohlensäure in Calciumcarbonat übergeführt wird, ebenfalls viel Stickstoff aus den Kalkofengasen disponibel wird, der mit dem aus obiger Reaction (1) stammenden zusammen entweichen wird. In der Praxis wird da, wo man überhaupt dieses Verfahren einschlägt, vielleicht 60 Proc. des mit den Kalkofengasen ankommenden Stickstoffs auf diesem Wege ausgehalten, und der gewonnene Schwefelwasserstoff entsprechend concentrirter; aber die damit verbundenen Uebelstände haben in der Mehrzahl der Fabriken zu der Abschaffung der Ausscheidung von Stickstoff geführt (s. unten).

Natürlich wird der Proceß durch Gasanalysen fortwährend verfolgt. Die Gasanalyse wird für CO_2 (in Kalkofengasen) oder CO_2 und H_2S zusammen (für Gase aus den Cylindern) durch einfache Absorption mit Kalilauge in einer beliebigen Gasbürette ausgeführt. Außerdem wird aber der Schwefelwasserstoff für sich in einer weithalsigen Flasche von genau bekanntem Inhalt (etwa 500 ccm) mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen bestimmt. Ein Glasrohr geht fast bis auf den Boden, ein anderes endet dicht unter dem Korke; beide sind außen mit Hähnen versehen. Man läßt Gas bis zur vollständigen Verdrängung der Luft hindurchstreichen, läßt durch einen der Hähne 20 oder 25 ccm Normalnatronlauge einlaufen, schüttelt gut um, bringt die Lauge in eine Meßflasche, spült nach und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Theil davon wird mit luftfreiem Wasser stark verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titrirt. Am besten verwendet man eine Lösung von 11,43 g Jod im Liter, welche pro Cubicentimer 1 ccm H_2S von 0° und 760 mm anzeigt.

Auch ohne Gasanalyse können die Arbeiter an der Entflammbarkeit des Gases leicht merken, ob es auf 25 bis 26 Proc. H_2S angekommen ist. Sie lassen es aus einem Bunsen-Brenner mit geschlossenen Luftlöchern ausströmen, der neben einem anderen, mit gewöhnlichem Leuchtgase brennenden, aufgestellt ist. Wenn sich der erstere an dem letzteren entzündet und mit ruhiger Flamme brennt, so ist das H_2S-Gas stark genug; sobald das Gas schwächer wird, d. h. wenn es weniger als 25 Proc. H_2S enthält, so flackert es nur in dem Gasstrome des ersten Brenners hin und wieder auf, ohne daß es zu einer richtigen Flamme kommt; so lange dieses Zeichen anhält, darf man das Gas nicht in den Gasbehälter gehen lassen.

Die Gefahr einer Vergiftung der Arbeiter und Verpestung der Umgegend mit Schwefelwasserstoff ist bedeutend geringer, als bei dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren, da bei diesem die heißen Gefäße noch lange Gas ausgeben, nachdem man den Proceß unterbrochen hat, während bei Chance ein Stillstehen der Kohlensäurepumpe oder das Schließen des Ventils auf dem Kohlensäureleitungsrohre augenblicklich die Entwickelung von H_2S in den Carbonatoren unterbricht. Leider sind in der Praxis auch bei letzterem Verfahren sehr viel Klagen durch Undichtheit von Hähnen, zufällige falsche Stellung derselben u. dergl. entstanden, wie die Alkali Acts' Reports seit 1888 beweisen. Doch war man 1892 nach dem 28. Berichte, S. 46, schon dahin gekommen, daß solche Klagen nur noch sehr selten begründet waren, soweit es diesen Theil des Processes betrifft; und dies wurde 1893 bestätigt (30. Report, S. 13). Namentlich hat die Ersetzung der Hähne durch mit Kautschuk gedichtete Niederschraubventile (S. 756) sehr gute Dienste geleistet.

Das Abfallgas aus diesem Stadium des Chance-Verfahrens (S. 753) sollte der Theorie nach nur aus Stickstoff bestehen. Da ihm jedoch unvermeidlich etwas Schwefelwasserstoff beigemengt ist (im Durchschnitt ein bis zwei Grains pro Cubikfuß = $2^1/_2$ bis 5 g pro Cubikmeter), so lautet die oben gegebene Vorschrift darauf, das Gas nicht direct, sondern nur durch Eisenoxyd-Reiniger, wie die für Leuchtgas angewendeten, in die Luft gehen zu lassen. Ohne Frage kann man den Schwefelwasserstoff auf diesem Wege bei gehöriger Aufsicht so gut wie vollständig entfernen; aber dies ist allerdings etwas mühsam und auch kostspielig und wurde häufig durchaus nicht genügend durchgeführt. Allmälig gingen deshalb viele Fabriken dazu über, auf die theilweise Entfernung des Stickstoffs zu verzichten, also zu dem ursprünglichen Claus-Verfahren zurückzukehren, und alles Gas in den Schwefelwasserstoffgas-Behälter und dann in den Claus-Ofen zu leiten, was dessen Schwefelwasserstoffgehalt auf 25 Proc. H_2S herabbringt und die Menge der zu behandelnden Gase erheblich vermehrt. Trotzdem waren nach dem 28. Alkali Acts' Report, p. 45, alle Fabriken im Widnes-District zu großer Freude des Inspectors zu diesem Verfahren übergegangen. Nach dem 30. Report, S. 57, verhielt sich dies 1893 noch immer so.

Den Vorschlag von Kynaston, der auf der Anwendung von Kalkreinigern beruht, werden wir bei Betrachtung der Claus-Ofengase besprechen.

Der aus den Carbonator-Cylindern weglaufende Brei wird meist durch Vacuumfilter oder auch durch Filterpressen von dem überschüssigen Wasser getrennt,

eine speciell dafür geeignete Presse ist von Brock und Minton patentirt worden; eine solche bewältigt vier Tonnen in zwei Stunden. Der Rückstand enthält dann noch etwa 35 Proc. Wasser; er wiegt mehr als der ursprüngliche Sodarückstand, ist aber, wie die Analysen zeigen, vollkommen unschädlich und kann an beliebigen Orten abgelagert werden.

Der entschwefelte Rückstand soll so weit erschöpft sein, daß das davon abfiltrirte Wasser beim Zusatz eines Bleisalzes sich nicht mehr schwärzt. Seine Zusammensetzung erhellt aus der hier gegebenen Tabelle, bei der A und C aus den „Carbonators“ (Cylindern der Batterie, Fig. 291), und B von den Vacuumfiltern entnommen sind. Die Sulfide wurden im nassen Schlamm bestimmt und auf den trockenen berechnet.

	A	B	C
$CaCO_3$	84,79	87,16	86,32
$CaSO_4$	0,36	0,49	0,36
$CaSiO_3$	1,94	2,30	2,35
$MgCO_3$	1,34	1,03	1,07
Na_2CO_3	0,45	0,55	0,63
Na_2SO_4	0,07	0,21	0,07
Na_2SiO_3	1,47	1,42	1,00
Al_2O_3	1,19	1,47	1,35
FeS	1,06	0,71	0,90
Koks	4,06	2,06	2,98
Sand	0,97	0,56	0,85
Schwefel (freier)	0,45	0,54	0,40
Feuchtigkeit (bei 100°)	0,58	0,39	0,34
Chemisch gebundenes Wasser und Verlust	1,31	1,11	1,29
	100,00	100,00	100,00
SiO_2 chemisch gebunden	1,71	1,89	1,72
SO_3	0,25	0,41	0,25
S als Sulfid	0,38	0,26	0,36
S frei	0,45	0,54	0,40
Na_2O löslich	0,26	0,32	0,37
Na_2O unlöslich	0,75	0,72	0,51

Anderweitig hat man doch weit mehr Schwefel, namentlich in Form von Sulfaten, in diesen Rückständen gefunden, was auf ihre weitere Verwendung sowohl zum Sodaschmelzen (die wohl nirgends durchgeführt ist), als auch für Cement von Einfluß ist. Uebrigens enthält guter, frischer Rückstand äußerst wenig Sulfat; größere Mengen davon können nur durch schlechte (lufthaltige) Kohlensäure oder durch längere Wirkung der Luft auf den carbonisirten Rückstand entstehen, wobei aus dem Schwefeleisen etwas Eisensulfat gebildet werden wird.

Dieser Rückstand ist viel besser, als der früher bei Chance nach Schaffner und Helbig gewonnene, wie a. a. O. durch Analysen nachgewiesen ist. Das in ihm enthaltene Natron sollte ihn zum Sodaschmelzen besser tauglich machen (vergl. jedoch S. 651). Auch muß er sich zur Cementfabrikation gut eignen, wie Chance

schon für den Schaffner'schen Rückstand vorgeschlagen hatte (S. 745). Steedman (Engl. Pat. Nr. 14 026, 1888) will ihn für diesen Zweck durch Kochen mit Kalk tauglicher machen, wodurch die Schwefelverbindungen entfernt werden sollen. Hargreaves, Robinson und Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 94, 1889) behandeln den Rückstand zu demselben Zwecke erst mit Luft oder Chlorkalk u. dergl. und lösen dann den freigewordenen Schwefel durch Kalk, durch Calciumsulfhydrat, oder durch Aetznatron oder Soda auf, worauf Auswaschen und Filtriren in einem eigens dazu beschriebenen Filter folgt.

Rigby (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 254) hat Chance-Rückstand mit ausgezeichnetem Erfolge zur Portland-Cement-Fabrikation benutzt. Ein solcher Cement zeigte im Durchschnitt nach sechstägigem Erhärten 440 Pfd. Bruchgewicht auf den Quadratzoll, gegenüber 480 Pfd. bei gewöhnlichem Londoner Cement; er hatte sich nach $1\frac{1}{2}$ Jahren vollkommen gehalten und auf 650 Pfd. Bruchgewicht verstärkt. Der Gehalt an $CaSO_4$ war 2,85 Proc. gegenüber 1,80 Proc. bei Londoner Cement (480 Pfd. Bruchgewicht), 2,20 Proc. bei kaustischem Schlamm (468 Pfd., vergl. S. 649 f.) und 1,60 Proc. bei Solvay-Schlamm (467 Pfd.). Rigby giebt a. a. O. eine längere Auseinandersetzung über den Einfluß des Calciumsulfats auf das Erhärten des Cements, und beschreibt eine verbesserte Methode der Cementfabrikation, bei der das Brennmaterial als Kohlen- oder Koksklein schon vor dem Formen mit dem Cementschlamm gemischt, mit diesem zusammen in Ziegel geformt und so Alles zusammen gebrannt wird, was großen Vortheil gewähren soll.

Eine weitere wichtige Arbeit über diesen Gegenstand ist die von Spackman (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 497). Dieser findet, daß ein Cement im fertigen Zustande allerhöchstens 5 Proc. $CaSO_4$ enthalten dürfe; darüber macht sich der Einfluß des nie fehlenden CaS höchst ungünstig geltend. Der Chance-Rückstand enthält aber oft zu viel Gyps (Spackman fand darin 4,75 Proc. $CaSO_4$), als daß im fertigen Cement obiges Maximum eingehalten werden könnte, und giebt dann einen ganz schlechten Cement. Man kann aber einen ganz vorzüglichen Cement daraus bekommen, wie näher dort nachgewiesen ist, wenn man den Gyps dadurch vermindert, daß man den Rückstand in passender Weise mit Wasser auswäscht.

Trotz dieser günstigen Berichte über die Qualität des mit Chance-Rückständen fabricirten Cementes constatirte doch Kynaston (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 319), daß damals nur unbedeutende Mengen davon für diesen oder auch für andere Zwecke verarbeitet worden waren. Aber im Laufe des Jahres 1893 ist dies anders geworden. Im December 1893 fabricirte die Chance'sche Fabrik schon regelmäßig 30 Tonnen Cementklinker pro Woche und bereitete eine Anlage für 300 bis 400 Tonnen Cement pro Woche vor; die Qualität dieser Waare soll durchaus zufriedenstellend sein.

Das von dem Rückstande ablaufende Wasser kann immer wieder zum Mischen mit frischem Rückstand oder sonst irgendwie benutzt werden, da es für die meisten technischen Zwecke unschädlich ist. A. a. O. ist eine Anzahl von Analysen gegeben, wonach es enthält:

	Gramm im Liter
Alkalinität (herrührend von $NaHCO_3$), berechnet als Na_2O	6,642 bis 8,623
Calcium- und Magnesiumcarbonat (als $CaCO_3$)	1,444 „ 2,159
Gesammt-Schwefel	0,215 „ 1,110
S als Thiosulfat	0,051 „ 0,230
S als Sulfat	Spuren „ 0,014
S als Sulfid	0
SiO_2	0 bis 0,080

Ueber die Zusammensetzung des im Gasbehälter sich ansammelnden Gases giebt Chance folgende Halb-Tagesanalysen (A Vormittags, B Nachmittags):

	A		B	
	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2
8. Februar	33,4	1,6	34,0	2,0
9. „	32,3	1,7	33,0	2,0
10. „	34,0	1,0	33,4	1,6
11. „	34,0	2,0	34,0	2,0

Mithin zeigt das Gas eine große Gleichförmigkeit und konnte damals schon ein Mittelgehalt von 33,5 Proc. H_2S mit nur $\pm$ 0,5 Proc. Schwankung als normal angesehen werden. Seitdem (1893) ist man durch Verbesserung in der Qualität der Kohlensäure (S. 753) und Vervollkommnungen in der Anlage auf einen regelmäßigen Gehalt von 36 bis 38 Proc. H_2S gekommen.

Die Verwerthung dieses Schwefelwasserstoffs geschieht entweder zur Schwefelsäurefabrikation oder durch theilweise Verbrennung in einem Claus-Ofen auf freien, reinen Schwefel. Das erstere Verfahren ist äußerst einfach und leicht auszuführen, wie weiter unten näher nachgewiesen werden wird; von dem Gesammtschwefel der Sodarückstände wird dabei nach Chance 90 Proc. wiedergewonnen, indem 5 Proc. in den groben abgesiebten Stücken (die man auch noch verwerthen kann) und 5 Proc. als Schwefeleisen, als H_2S in den Eisenoxyd-Reinigern u. s. w. verloren gehen. Nach Lequin (Franz. Ber. d. Pariser Ausst. 1889, S. 103) würde man sogar nur 3 Proc. des Schwefels in dem Rückstande und 3,3 Proc. mit dem Stickstoffgase verlieren; doch ist dieses, vermuthlich in Chauny erhaltene, Resultat auf die Länge nicht zu erreichen.

Ungleich vortheilhafter ist aber die Verwerthung nach Claus auf reinen Schwefel, die weiter unten beschrieben werden wird.

Vorschläge zur Abänderung des Chance-Verfahrens.

Da die Gegenwart von Soda im Sodarückstande, sei sie im löslichen oder unlöslichen Zustande, für das Chance-Verfahren ungünstig ist, einen unregelmäßigen H_2S-Strom ergiebt und die vollständige Entfernung der Sulfide erschwert, in Folge der Bildung von schwer zersetzlichem Natriumsulfhydrat (vergl. S. 526 und 741), so wollen Davidson und Davis (Engl. Pat. Nr. 8901, 1891) dem Sodarückstande Chlorcalcium (vom Weldon-Verfahren) zusetzen und

so aus diesem und den Natronverbindungen $NaCl$ und $CaCO_3$ erzeugen. Der 27. Alkali Acts' Report, p. 57, urtheilt günstig über dieses Verfahren. Die Reaction ist wohl so zu verstehen, daß das aus dem $NaHS$ gebildete Na_2CO_3 sich sofort mit $CaCl_2$ umsetzt:

$$2\,NaHS + CaCl_2 + CO_2 + H_2O = 2\,NaCl + CaCO_3 + 2\,H_2S.$$

Einen Apparat für Sodalaugerei und Carbonisirung des Rückstandes in denselben Gefäßen patentirten Hargreaves, Robinson und Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 6968, 1889). Er besteht aus Cylindern, Fig. 293 und 294, in denen die Rohsoda auf beweglichen Rosten *ff* liegt, die auf Trägern *g* ruhen, welche in Nuthen *h* gehen und durch die Ketten *j* gehoben und gesenkt werden können. Die Thüre *b* dient zur Beschickung, *c* zur Entleerung; bei *d* tritt das Gas ein, bei *e* aus.

Fig. 293.

Man kann solche Cylinder einzeln oder in Batterien anwenden. Nachdem die Soda ausgelaugt ist, bis auf $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Proc. Na_2O, die man darin läßt, um später die Schwefelverbindungen auszuziehen, bläst man zunächst unter einem Drucke von $^2/_3$ Atmosphären Kohlensäure durch den feuchten Rückstand, wobei man die Gase wie nach Chance behandeln kann, um reicheres H_2S zu erhalten. Man kann jedoch auch verdünntes H_2S auf S oder SO_2 verwerthen, muß aber dann dieses H_2S und die Verbrennungsluft vorher auf etwa 200° erhitzen, was durch die Verbrennungswärme selbst geschieht. Darauf bläst man zur Oxydation der noch vorhandenen Schwefelverbindungen erhitzte Luft durch die Masse, setzt dann Wasser zu und bläst Dampf ein, wodurch das Natriumcarbonat kausticirt und der Schwefel herausgelöst wird. Das rückständige Calciumcarbonat wird mit Thon gemengt und in Cement verwandelt. Dieses Verfahren scheint nicht praktisch ausgeführt zu werden.

Fig. 294.

Verwerthung des Schwefelwasserstoffs.

Selbstverständlich müssen alle diejenigen Verfahren, bei denen der Schwefel des Sodarückstandes direct oder indirect in Form von Schwefelwasserstoff abge-

schieden wird, mit einem Verfahren zur Verwerthung des letzteren abschließen. Dieses Gas hat einen so penetranten, widerwärtigen Geruch und ist in concentrirter Form ein so intensives Gift, daß es ganz ausgeschlossen ist, es ohne weiteres der Atmosphäre zu übergeben.

In concentrirter Form wirkt der Schwefelwasserstoff erstickend und ruft bei der Einathmung plötzlichen Tod hervor; aber auch schon in sehr verdünnter Form, wie er bei der freien Verwitterung von Sodarückstandshalden auftritt, bewirkt er eine unerträgliche Verpestung der ganzen Umgegend, wobei immerhin eine eigentliche Gesundheitsschädigung nicht nachzuweisen ist (S. 710).

Es sei hier auf einen Umstand hingewiesen, welchen der Verfasser schon 1859 persönlich bemerkt hatte und der später vielfach anderweitig publicirt worden ist: daß nämlich die Arbeiter, welche anhaltend an Orten zu thun haben, wo sich viel Schwefelwasserstoff entwickelt, meist von sehr unangenehmen Augenentzündungen befallen werden, die jedoch durch Umschläge von Bleiwasser ohne Schwierigkeit behoben werden und auch von selbst bald fortgehen, wenn der Betreffende der fortgesetzten Einwirkung des Gases entzogen wird.

Da, wo der Schwefelwasserstoff nur als Nebenproduct auftritt, bei dem es sich gar nicht um nützliche Verwerthung, sondern nur um Befreiung der Nachbarschaft von seiner ekelhaften und gesundheitsschädlichen Anwesenheit handelt, sind verschiedene Methoden am Platze, die im vorliegenden Falle, wo ja stets eine ökonomisch vortheilhafte Verwerthung angestrebt werden muß, nicht angewendet werden können. In manchen Fällen wird allerdings ein ursprünglich nur zur **Beseitigung** des Schwefelwasserstoffs angewendetes Verfahren später so ausgeführt, daß es (mit mehr oder weniger Erfolg) auch eine **Ausnützung** desselben erreichen soll.

Ueber die nur zur **Beseitigung** des Schwefelwasserstoffs dienenden Verfahren ist in meiner „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks“ 3. Aufl., S. 534 ff., bei Gelegenheit der Verarbeitung des Ammoniakwassers ausführlich berichtet worden, und sei darauf verwiesen. Es ist kaum nöthig zu sagen, daß Verfahren, wie das einfache Ausströmenlassen aus einem hohen Kamin, oder selbst die Verbrennung des (am besten vorher durch Abkühlung getrockneten) Gases durch ein Feuer und Abführung der Verbrennungsproducte in die freie Luft hier ganz außer Frage stehen.

Auch die **Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Kalk**, wie sie in Gasfabriken früher allgemein und jetzt noch zuweilen ausgeführt wird, ist hier natürlich ganz ausgeschlossen. Selbst die **Absorption** durch **Eisenoxydhydrat**, die heute in den Gasfabriken ganz allgemein und in den Ammoniumsulfat-Fabriken sehr vielfach ausgeführt wird („Steinkohlentheer ꝛc., S. 541 ff.), ist hier nicht gut anzuwenden, obwohl bei dieser der Schwefel ja in verwerthbarer Form erscheint, indem das bei der Absorption gebildete Schwefeleisen beim Liegen an der Luft in Eisenhydroxyd und freien Schwefel übergeht und die so regenerirte Masse sehr oft wieder gebraucht werden kann, bis sich der freie Schwefel in ihr zu sehr angehäuft hat, worauf er dann durch Verbrennung in Schwefelsäure übergeführt, oder vielleicht sogar direct extrahirt werden kann (letzteres ist wegen des beigemengten Theers nicht leicht). Man kann durch Wiederholung der Reactionen:

$$Fe_2(OH)_6 + 3\,H_2S = 6\,H_2O + Fe_2S_3, \qquad (1)$$
$$Fe_2S_3 + 3\,H_2O + 3\,O = Fe_2(OH)_6 + 3\,S \qquad (2)$$

schließlich auf 50 bis 60 Proc. Schwefel kommen.

Zu diesem Zwecke eignet sich freilich das nächstliegende Material, die Pyritabbrände der Schwefelsäurefabriken, sehr wenig, weil bei ihnen auch nach langer Verwitterung die Absorption des H_2S zu träge vor sich geht; die Gasfabriken benutzen dafür gewisse Abarten von sehr fein vertheiltem Brauneisenstein und namentlich einige Arten von Sumpferz (in England wird dazu der „bog ochre" aus dem Norden von Irland gebraucht), und auch die Schwefelsäurefabrikation aus H_2S würde sich wohl zu diesem oder einem ähnlichen Materiale bequemen müssen. Die Anwendung solcher Eisenhydroxyde zur Absorption des bei der Zersetzung von Sodarückständen, namentlich aber auch bei der Sodafabrikation aus Schwefelnatrium und Kohlensäure und anderen ähnlichen Processen entstehenden Schwefelwasserstoffs ist ungemein häufig vorgeschlagen worden, und alle möglichen Formen von Absorptionsapparaten sind dafür angegeben worden. Auch ist es öfters vorgeschlagen worden (z. B. Wilson's Patent vom 3. Juni 1859), das in den Absorptionsapparaten unwirksam gewordene Eisenoxyd durch Durchleiten eines Luftstromes zu regeneriren, bis es, ähnlich demjenigen der Gasfabriken, mit Schwefel zu sehr gesättigt ist, worauf dieser abgebrannt werden kann. Weldon (vergl. Polyt. Journ. **224**, 319), kommt 1871 ganz auf dasselbe zurück, nur daß er das Eisenoxyd (als Raseneisenerz oder Eisenchlorid mit Kalk) in wässeriger Suspension anwendet und abwechselnd H_2S und Luft durchleitet. Arrott patentirte am 3. Juni 1859 für England die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch rothglühendes Eisenoxyd oder Manganoxyd — wie es scheint, ohne allen Erfolg. Von mir selbst sind in meinem englischen Patente vom 20. April 1866 eine Anzahl von analogen und noch activeren Absorptionsarten vorgeschlagen worden (Mischung von Kreidemilch und Eisenvitriol- oder Manganchlorürlösung, angewendet in Rührgefäßen mit Druck oder in Scrubbern ohne Druck); aber dies ist im Großen noch nie probirt worden, und der „trockenen" Reinigungsmethode, wie sie in den Gasfabriken ausgeübt wird, steht der ganz enorme Umfang der Reinigungsapparate entgegen, welchen sie bei einigermaßen bedeutender Fabrikation annehmen würden.

Spencer (Patent vom 9. April 1859; Wagner's Jahresb. 1860, S. 182) will aus Sodarückständen mit Salzsäure oder Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickeln, diesen durch ein niedrigeres Oxyd als Fe_2O_3, also Magneteisenstein, oder durch Glühen mit Kohle theilweise reducirte Pyritrückstände, oder ähnlich behandelten Braunstein, absorbiren und nach öfterer Regeneration durch die Luft (nach Hill's Erfindung von 1857) und Anhäufung des Schwefels den letzteren durch Destillation gewinnen oder zu schwefliger Säure abrösten. Die Patentbeschreibung zeugt von großer Verworrenheit in den chemischen Anschauungen des „Erfinders".

In dem Verfahren von Gibb und Gelstharp (siehe Bd. **1**, 746) zur nassen Verhüttung von Pyritabbränden wurde freilich der Schwefelwasserstoff vollständig absorbirt, indem man ihn zur Fällung von Kupfersalzen gebrauchte; aber gerade die Schwierigkeiten der Verhüttung des gebildeten Kupfersulfids, wobei

von einer Verwerthung des Schwefels gar nicht einmal die Rede war, führten hauptsächlich mit zur Einstellung des im Großen einige Zeit ausgeübten Verfahrens, welches an und für sich an jene beschränkte Industrie gebunden war. Noch viel weniger bewährte sich der Vorschlag von Hall, Gibb und Gelstharp (Engl. Pat. vom 21. November 1871; Deutsch. Chem. Ges. Ber. 5, 652), den Schwefelwasserstoff in eine Lösung von eigens dazu angekauftem Kupfervitriol zu leiten, wobei man verdünnte Schwefelsäure und einen Niederschlag von Schwefelkupfer erhält, welcher durch Trocknen und Rösten wieder in Sulfat überzuführen ist. Hierbei ist der Werth der erzeugten Schwefelsäure lange nicht so groß, wie die Kosten ihrer Verdampfung und der Sammlung, Trocknung und Röstung des Schwefelkupfers. Auch Wallace und Claus patentirten noch einmal (25. Juni 1877) die Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Fällung von Kupfer, Silber und Blei aus ihren Lösungen sowie auch zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen. Das letztere Verfahren ist bekanntlich schon längst üblich (vergl. Bd. I, 579), kann aber nur verhältnißmäßig höchst geringe Mengen von Schwefelwasserstoff verwerthen.

Es ist auch öfters vorgeschlagen worden (z. B. von Gossage, siehe oben S. 740; von Claus, Engl. Pat. vom 17. März 1869; von Weldon, Engl. Pat. vom 18. August 1871), den Schwefelwasserstoff dadurch zu absorbiren, daß man das Gas durch eine Eisenoxydsalzlösung (resp. Eisenchlorid) leitet, welche in einem Koksthurme heruntersickert; dabei wird das Oxydsalz unter Abscheidung von Schwefel in Oxydulsalz resp. Chlorid in Chlorür verwandelt:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S;$$

man soll alsdann wieder Luft durch den Thurm blasen und dadurch das Oxydsalz resp. Chlorid regeneriren. Später (vergl. Bd. III) nahm Weldon diesen Vorschlag in Verbindung mit seinem Schwefelnatrium-Sodaverfahren von 1876 wieder auf und schrieb einen speciellen, sehr rationell scheinenden Apparat zur Absorption des Schwefelwasserstoffs vor; die Regenerirung des Eisenoxyds soll durch einen Oxydationsthurm von ganz derselben Art, wie er bei seinem Braunstein-Regenerationsverfahren dient, geschehen. Da das ganze Sodaverfahren nach kurzem Betriebe wieder eingestellt worden ist, so fehlt es an längeren maßgebenden Erfahrungen über den den Schwefelwasserstoff betreffenden Theil desselben.

Wigg (Engl. Pat. Nr. 5620, 1885) will das H_2S in Ammoniak auffangen, das Schwefelammonium mit den Eisenchlorür-Laugen vom Kupferproceß versetzen, das ausfallende FeS abrösten und das Ammoniak zur Ammoniaksodafabrikation benutzen.

Das Eisenoxydverfahren, das einzig von allen erwähnten praktische Wichtigkeit besitzt, ist in der Gasfabrikation allgemein und in der Ammoniumsulfatfabrikation sehr stark (im Jahre 1883 in 27 englischen Fabriken) verbreitet, und hat daher erwiesen, daß es für diese Zwecke sehr geeignet ist, wo H_2S mit vielen anderen Gasen verdünnt ist, und nur irgendwie beseitigt werden soll, ohne daß man auf einen Gewinn daraus rechnet. Wo aber mit Gewinn gearbeitet werden soll, scheint es bisher zu theuer zu sein, und für Verhältnisse, wie bei der Sodafabrikation, zu große Räume und Apparate zu erfordern. Dasselbe gilt jedenfalls

auch für alle anderen eben erwähnten Verfahren der Auffangung von H_2S durch Metallsalze; jedenfalls ist kein einziges derselben für die Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen je in wirklichen Betrieb gekommen.

Für den vorliegenden Zweck kann es sich, soweit wenigstens die bisherige Erfahrung geht, im Ernste nur um zwei Arten der Behandlung des Schwefelwasserstoffs handeln, nämlich erstens um dessen vollständige Verbrennung zu Wasser und schwefliger Säure und darauf folgende Ueberführung in Schwefelsäure, oder zweitens um unvollständige Verbrennung, bei der nur der Wasserstoff in Wasser übergeht, der Schwefel aber in Freiheit gesetzt wird. Wir werden diese beiden Verfahren nunmehr näher beschreiben.

Verwendung von Schwefelwasserstoff zur Schwefelsäurefabrikation.

Reines Schwefelwasserstoffgas läßt sich mit größter Leichtigkeit verbrennen und in Schwefelsäure umwandeln; in Cookson's Bleihütte bei Newcastle ist dies schon seit etwa 1840 oder 1850 geschehen (Journ. Soc. Arts 1882, p. 735), ohne daß ein Rückschlagen der Flamme vorkam; die entwickelte Hitze konnte zur Entwickelung des Kammerdampfes benutzt werden.

Bei Chance (ebendaselbst; Polyt. Journ. **246**, 523, vergl. S. 745) wurde der bei dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren erzeugte, mit viel Wasserdampf beladene, aber sonst reine Schwefelwasserstoff durch Einspritzen von kaltem Wasser genügend von Dampf befreit und dann in einem 10 cm-Eisenrohre mit Wasserverschluß zur Verhütung eines Rückschlagens der Flamme (was bei normalen Verhältnissen ganz unnöthig ist!) in einen gußeisernen, mit Wasser abgesperrten Kasten geleitet, aus welchem eine Anzahl von 25 mm weiten Gasröhren in einen Ziegelofen gingen, und zwar durch eine mit Lufteinlaßlöchern versehene Eisenplatte. Das Gas brennt ebenso leicht wie gewöhnliches Leuchtgas, mit Entwickelung von viel Hitze; der dabei entstehende und in die Kammern gehende Wasserdampf stellt an sich eine Ersparniß vor. Man kann auch einen Gloverthurm damit verbinden. Die gebildete Schwefelsäure ist sehr rein, völlig frei von Arsen und giebt bei der Concentration für jeden Zweck brauchbares Vitriolöl. Man will dabei 90 bis 95 Proc. des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt haben, mit einem Salpeterverbrauch von 5,5 Thln. auf 100 Thle. Schwefel.

Selbst der verdünnte Schwefelwasserstoff, wie er z. B. bei der Ammoniumsulfatfabrikation und auch schon bei früheren Versuchen zur Zersetzung von Sodarückständen mit Kohlensäure erhalten worden ist, läßt sich noch unter günstigen Umständen in Bleikammern in Schwefelsäure umwandeln. Gamble (Journ. Soc. Arts 1882, p. 736) führt an, daß man dies im Jahre 1839 und einige Jahre später in wenigstens vier Fabriken in Lancashire gethan habe. Das Gas strömte einfach aus Röhren von 75 mm Weite aus und wurde dort angezündet. Die Röhren befanden sich unter einem durchbrochenen Gewölbe von 1,2 × 1,5 m Grundfläche, bedeckt von einem mit einem Ziegelgitter ausgefüllten Thurme von 1,5 m Höhe, so daß unverbrannt ausströmendes Gas sich an den rothglühenden Ziegeln wieder entzünden mußte. — Das bei Illingworth, bei Spence und anderen Ammoniaksodafabrikanten angewendete Verfahren ist in meinem „Stein-

von einer **Verwerthung** des Schwefels gar nicht einmal die Rede war, führten hauptsächlich mit zur Einstellung des im Großen einige Zeit ausgeübten Verfahrens, welches an und für sich an jene beschränkte Industrie gebunden war. Noch viel weniger bewährte sich der Vorschlag von **Hall**, **Gibb** und **Gelstharp** (Engl. Pat. vom 21. November 1871; Deutsch. Chem. Ges. Ber. 5, 652), den Schwefelwasserstoff in eine Lösung von eigens dazu angekauftem Kupfervitriol zu leiten, wobei man verdünnte Schwefelsäure und einen Niederschlag von Schwefelkupfer erhält, welcher durch Trocknen und Rösten wieder in Sulfat überzuführen ist. Hierbei ist der Werth der erzeugten Schwefelsäure lange nicht so groß, wie die Kosten ihrer Verdampfung und der Sammlung, Trocknung und Röstung des Schwefelkupfers. Auch **Wallace** und **Claus** patentirten noch einmal (25. Juni 1877) die Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Fällung von Kupfer, Silber und Blei aus ihren Lösungen sowie auch zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen. Das letztere Verfahren ist bekanntlich schon längst üblich (vergl. Bd. I, 579), kann aber nur verhältnißmäßig höchst geringe Mengen von Schwefelwasserstoff verwerthen.

Es ist auch öfters vorgeschlagen worden (z. B. von **Gossage**, siehe oben S. 740; von **Claus**, Engl. Pat. vom 17. März 1869; von **Weldon**, Engl. Pat. vom 18. August 1871), den Schwefelwasserstoff dadurch zu absorbiren, daß man das Gas durch eine Eisenoxydsalzlösung (resp. Eisenchlorid) leitet, welche in einem Koksthurme heruntersickert; dabei wird das Oxydsalz unter Abscheidung von Schwefel in Oxydulsalz resp. Chlorid in Chlorür verwandelt:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S;$$

man soll alsdann wieder Luft durch den Thurm blasen und dadurch das Oxydsalz resp. Chlorid regeneriren. Später (vergl. Bd. III) nahm **Weldon** diesen Vorschlag in Verbindung mit seinem Schwefelnatrium-Sodaverfahren von 1876 wieder auf und schrieb einen speciellen, sehr rationell scheinenden Apparat zur Absorption des Schwefelwasserstoffs vor; die Regenerirung des Eisenoxyds soll durch einen Oxydationsthurm von ganz derselben Art, wie er bei seinem Braunstein-Regenerationsverfahren dient, geschehen. Da das ganze Sodaverfahren nach kurzem Betriebe wieder eingestellt worden ist, so fehlt es an längeren maßgebenden Erfahrungen über den den Schwefelwasserstoff betreffenden Theil desselben.

Wigg (Engl. Pat. Nr. 5620, 1885) will das H_2S in Ammoniak auffangen, das Schwefelammonium mit den Eisenchlorür-Laugen vom Kupferproceß versetzen, das ausfallende FeS abrösten und das Ammoniak zur Ammoniaksodafabrikation benutzen.

Das Eisenoxydverfahren, das einzig von allen erwähnten praktische Wichtigkeit besitzt, ist in der Gasfabrikation allgemein und in der Ammoniumsulfatfabrikation sehr stark (im Jahre 1883 in 27 englischen Fabriken) verbreitet, und hat daher erwiesen, daß es für diese Zwecke sehr geeignet ist, wo H_2S mit vielen anderen Gasen verdünnt ist, und nur irgendwie beseitigt werden soll, ohne daß man auf einen Gewinn daraus rechnet. Wo aber mit Gewinn gearbeitet werden soll, scheint es bisher zu theuer zu sein, und für Verhältnisse, wie bei der Sodafabrikation, zu große Räume und Apparate zu erfordern. Dasselbe gilt jedenfalls

ist ja gerade angenehm und erspart einen großen Theil des Wasserdampfes. Auch die von A. Rose (Graham-Otto's Chemie 2, 2, 335) angeführte Schwierigkeit, daß die Temperatur bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff zu hoch steige, fällt nicht ins Gewicht; man könnte ja das Gas abkühlen und dürfte gar nicht einmal in der Abkühlung so weit gehen, wie er es vorschlägt, nämlich bis zur Condensation von flüssigem Wasser, sondern würde dieses dampfförmig lassen; am einfachsten würde man das Gas durch einen Gloverthurm gehen lassen und dabei seine Wärme dabei nützlich verwenden, zur Denitrirung und Concentrirung der erzeugten Schwefelsäure.

Wenn also kein anderes Hinderniß vorläge, so sollte man den Schwefelwasserstoff sehr gut für Kammerbetrieb verwenden können. Man muß aber constatiren, daß bis vor wenigen Jahren kein Versuch dieser Art irgend welchen ökonomischen Erfolg gehabt hat. Eine englische Fabrik setzte die Fabrikation von Schwefelsäure aus ziemlich concentrirtem Schwefelwasserstoff längere Zeit fort, nur um letzteren los zu werden, mußte aber schließlich den Versuch aufgeben, weil die erhaltene Schwefelsäure nicht einmal Arbeitslohn, Kohlen- und Reparaturkosten bezahlte.

Um nun die Schwierigkeit der directen Verwendung der beim Verbrennen von H_2S entstehenden SO_2 in den Bleikammern zu vermeiden, hat Gossage (Patent vom 6. October 1857; vergl. auch Wagner's Jahresb. 1858, S. 95) die Absorption der schwefligen Säure in Wasser und deren nachherige Oxydation durch Luft empfohlen; siehe über das Mißlingen dieses Versuches Bd. 1, 802. Nicht besser ist es mit seinem anderen in demselben Patente enthaltenen Vorschlage gegangen, die schweflige Säure aus ihrer wässerigen Lösung durch Erwärmung mit Dampf auf 65° auszutreiben und dann das reine SO_2-Gas in eine Bleikammer zu leiten.

Einige andere Verwendungen der durch Verbrennung von Schwefelwasserstoff entstehenden schwefligen Säure sind von Wallace und Claus vorgeschlagen worden (Engl. Pat. vom 25. Juli 1877); z. B. Einleiten in Schwefelammonium, um daraus Ammoniumthiosulfat darzustellen, welches darauf mit Schwefelsäure zersetzt wird; die jetzt entweichende (unverdünnte) schweflige Säure soll zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Der Hauptgrund, warum eine vortheilhafte Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure früher nicht möglich war, ist jedenfalls der, daß man es in den seltensten Fällen mit reinem Schwefelwasserstoff oder auch nur mit verdünntem Gase von einigermaßen constanter Zusammensetzung, sondern fast immer mit Gemischen von äußerst wechselnder Zusammensetzung zu thun hatte, die bei der Verbrennung bald zu viel, bald zu wenig Sauerstoff vorfanden, so daß der Bleikammer-Betrieb unerträglich unregelmäßig und mit großem Salpetersäureverlust verbunden sein mußte. Bei allen Verfahren, die das Schwefelcalcium mit unreiner Kohlensäure zersetzten, war dies durch die ganz ungleichmäßige, stets aber übermäßige Verdünnung der Kohlensäure mit Stickstoff u. s. w. schon von selbst bedingt. Gerade hieraus erklärt es sich, warum bei dem Claus-Chance-Verfahren, wo man mit Kohlensäure von fast constantem Verdünnungsgrade arbeitet (S. 753) eine ganz regelmäßige Schwefelsäurefabrikation, und zwar mit

kohlentheer", S. 536, beschrieben; im Jahre 1883 verbrannten im Ganzen sechs englische Ammoniakfabrikanten den Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure.

In manchen Fabriken, z. B. Kunheim in Berlin (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1, 73), leitet man den verdünnten Schwefelwasserstoff in Schwefelkiesöfen ein, wo er in Berührung mit dem Kies vollständig verbrennt. Dieses Verfahren scheint zuerst von Favre (Engl. Pat. vom 7. Juni 1855) vorgeschlagen worden zu sein. Auch Cookson (oben S. 767) scheint dieses Verfahren anzuwenden.

Diesen günstigen Erfahrungen früherer Zeit steht aber der Umstand entgegen, daß denn doch die Verbrennung von Schwefelwasserstoff im Allgemeinen unter Fachmännern früher für ein in ökonomischer Beziehung ungelöstes und sogar unlösbares Problem galt, und man dessen Umwandlung in Schwefelsäure stets als eine Verlust bringende Operation ansah, die man nur hier und da ausführte, um jenes Gas los zu werden. Dieser Ansicht giebt kein Anderer als der berühmte Erfinder des Gloverthurms, einer der anerkannt tüchtigsten Praktiker früherer Zeit, folgenden Ausdruck (Journ. Soc. of Arts 1882, p. 736). Nach Glover's Meinung würde die Erzeugung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff bei der Behandlung der Sodarückstände mit einem vollständigen Fehlschlagen endigen. Er habe viele Jahre lang ganz reinen Schwefelwasserstoff, erzeugt durch Wirkung von Salzsäure auf Schwefelmetall, zu Schwefelsäure verbrannt und sich die größte Mühe dabei gegeben, aber die ökonomischen Ergebnisse seien höchst enttäuschende gewesen. Die Flamme sehe ja sehr schön aus; aber damit sei es doch nicht gethan. Er habe sich überzeugt, daß man bei Cookson (S. 767) doch den Schwefelwasserstoff nur in kleinen Mengen zusammen mit Pyrit brenne, und daher gar nicht wissen könne, wie viel Säure man aus dem ersteren erhalte.

Man muß nun doch nach den Gründen suchen, warum die Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure, deren Möglichkeit ja schon seit 1839 feststeht, noch 1882 als ein unökonomischer Proceß hingestellt werden konnte. Die manchmal auch hier angeführte Bildung von Polythionsäuren kann in einem glühenden Ofen sicher keine Schwierigkeiten verursacht haben, wie sie allerdings bei der kalten Reaction zwischen H_2S und SO_2 auftritt (s. u.).

Als eine große Schwierigkeit für die Verwendung des Schwefelwasserstoffs in der Schwefelsäurefabrikation wird oft die angeführt, daß man dabei viel mehr unwirksame Gase in die Kammern einführen müsse, als bei der Verbrennung von Schwefel oder selbst von Schwefelkies. Der Unterschied gegenüber dem letzteren ist aber doch nicht sehr groß. Bei Schwefel braucht man, abgesehen von dem stets erforderlichen Ueberschusse an Luft, für jedes Atom Schwefel drei Atome Sauerstoff und den entsprechenden Stickstoff. Bei Schwefelkies braucht man auf vier Schwefel fünfzehn Sauerstoff,

$$2\,FeS_2 + 15\,O + 4\,H_2O = Fe_2O_3 + 4\,SO_4H_2,$$

bei Schwefelwasserstoff nur ein Sechszehntel mehr, nämlich auf ein Schwefel vier Sauerstoff ($H_2S + 4\,O = SO_4H_2$); dieses Sechszehntel würde aber gegenüber dem großen Ueberschusse von Sauerstoff, welcher in der Kammer normalerweise vorhanden sein muß, wohl nicht viel ausmachen. Daß sich bei der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs Wasser bildet, und zwar genügend, um SO_4H_2 zu bilden,

mir vorliegenden, allerdings wohl ziemlich düster gefärbten, genauen Anschlägen aus einer englischen Fabrik rechnete man dort die Kosten der Schwefelgewinnung nach Chance, zuzüglich Reparaturen, Amortisation, Mehrkosten für eigenes Kalkbrennen gegenüber Ankauf von fertigem Kalk, und abzüglich der sonst auf den Pyrit fallenden Arbeitskosten, auf $4^3/_4$ d. pro Unit = fast 40 Mk. pro 1000 kg, wovon nur 10 Mk. für Dampferzeugung. Demnach wäre schon bei obigem Preise von 24 Mk. pro Tonne Pyritschwefel die Erzeugung von Schwefelsäure nach dem Claus-Chance-Verfahren ganz unökonomisch. Mag auch dieser Anschlag vielleicht zu ungünstig gefärbt sein, so steht doch fest, daß bei einem Pyritschwefelpreise von 24 Mk. keine Fabrik ihre Rechnung bei der Fabrikation von Schwefelsäure aus dem Sodarückstand gefunden hat, und seitdem ist der Preis des Pyrits sogar noch gesunken, wobei übrigens zu bedenken ist, daß dieses Sinken sicher großentheils der Existenz des Claus-Chance-Verfahrens zu danken ist.

Claus (Engl. Pat. Nr. 4922, 1886) will die durch Verbrennung des H_2S entstehenden Gase mit genügendem Luftüberschuß durch einen Hargreaves-Apparat gehen lassen und sie dort entweder unter Anwendung von Kochsalz in Sulfat überführen, oder auf mit Koks vermengtes Kochsalz wirken lassen, das nach der Umwandlung in Sulfat durch Erhitzen mit Wassergas (CO und H) zu Sulfid reducirt wird, worauf man das Sulfid durch CO_2 in Natriumcarbonat umwandelt und das frei werdende H_2S von Neuem wie oben benutzt.

Viel günstiger stellt sich die Sache, wenn man den Schwefel der Sodarückstände in freiem Zustande gewinnen kann, wo er dann nicht mehr mit dem Pyritschwefel, sondern mit dem jetzt vier bis fünf Mal theuereren sicilianischen Schwefel zu concurriren hat. Daher sind die jetzt zu beschreibenden Verfahren sehr wichtig.

Abscheidung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure.

Daß beim Zusammentreffen von H_2S mit SO_2, wenn beide im Status nascendi sind, der Schwefel beider Verbindungen im freien Zustande abgeschieden wird, haben wir bei Betrachtung des Mond'schen Verfahrens (S. 730) gesehen. Anders liegt aber die Sache, wenn man es mit fertigem Schwefelwasserstoff zu thun hat und aus diesem den Schwefel durch Zusammenbringen mit schwefliger Säure gewinnen will. Allerdings entsteht, wie längst bekannt, hierbei viel freier Schwefel, nach der Reaction:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S.$$

Einer der Ersten, der diese Reaction technisch zur Regeneration von Schwefel aus Sodarückständen ausnützen wollte, war Gossage, der dafür verschiedene Apparate construirte (Engl. Pat. Nr. 518, 1857; 488, 1859). Später bringt Favre denselben Vorschlag (Wagner's Jahresb. 1862, S. 70).

Brunfaut (Journal des Mines 1861, Polyt. Journ. **152**, 372) will die Gase als solche in einer Reactionskammer, deren Wände mit Wasser benetzt sind, auf einander wirken lassen und dann noch durch eine Wassersäule leiten, ehe sie in die Esse gehen, um die Reaction zu vollenden. Eine Verdünnung der Gase mit

verhältnißmäßig geringem Salpeterverbrauch, eingerichtet werden konnte. Hierüber vergleiche man oben, S. 762 und 767 und Bd. I, 255, wo die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs beschrieben ist.

Selbst im günstigsten Falle ist freilich die Schwefelsäurefabrikation aus Schwefelwasserstoff doch kein so billiger und vortheilhafter Proceß, als er neuerdings wieder hingestellt worden ist. Wir haben schon S. 746 gesehen, daß die schweflige Säure aus dem nach Schaffner's und Helbig's Verfahren entwickelten reinen Schwefelwasserstoff nach (vermuthlich ziemlich sanguinischen) Schätzungen sich so hoch stellte, wie aus Pyrit bei einem Ankaufspreise des letzteren von über 13 Mk. die Tonne (in englischen Häfen). Billiger sollte sie sich bei Anwendung des etwa 33 proc. Schwefelwasserstoffs aus dem Claus-Chance-Verfahren (S. 762) stellen. Chance giebt an, daß er mit den Gasen von seinem Verfahren, die mit großer Regelmäßigkeit 33 bis 34 Proc. H_2S enthalten, ein besonderes Kammersystem betreibe, mit Gay-Lussac- und Gloverthurm. Die Hitze des brennenden Gases genügt nicht nur vollkommen zum Betriebe des Gloverthurmes, sondern außerdem noch zur Concentration einer erheblichen Menge von Säure in einer offenen, auf dem Verbrennungsofen stehenden Pfanne. Der Kammerraum ist der normale für spanischen Kies und der Salpeterverbrauch geringer als bei diesem, nämlich 1,15 bis 1,44 Thle. auf 100 Thle. SO_3 (d. h. also 2,88 bis 3,8 Thle. auf 100 S). Man finde 98 bis 99 Proc. des Schwefels, der als H_2S verbrennt, in Form von Schwefelsäure wieder (Lequin, im französischen Bericht über die Pariser Ausstellung 1889, S. 103, giebt nur 96,2 Proc.). Die Analysen der Austrittsgase zeigen zwischen 0,10 und 4,00 (letzteres ganz ausnahmsweise) Grains SO_3 pro Cubikfuß. Dies ist = 0,23 bis 9,14 g pro Cubikmeter (vergl. Bd. I, S. 341).

Man sollte meinen, daß hier eine geradezu ideale Fabrikation vorliege. Statt der immerhin stoßweise auf- und abgehenden Zufuhr von SO_2 aus den Pyritöfen hat man einen continuirlich gleich brennenden Gasstrom; von Störungen durch falsche Luft beim Abschlacken, Ausziehen von Rückständen &c. ist gar keine Rede. Flugstaub, also Verunreinigung durch Eisen und Arsen, fällt ganz weg. Die in Chance's Abhandlung gegebene Curve der SO_2-Gehalte aus Röstgasen zeigt, daß man bei 32½ Proc. H_2S und 6 Proc. O im Austrittsgase einen regelmäßigen Gehalt von 6,75 Proc. SO_2 im Röstgase haben wird, während für ganz reines H_2S auch nur 8,2 Proc. erreicht werden.

Chance stellt die Sache so hin, daß man in Bezug auf die Kosten der Schwefelsäurefabrikation, statt des Ankaufspreises, der Fracht und Anfuhr des Kieses, des Zerkleinerns und der Bedienung der Oefen und Abfuhr der Abbrände, bei seinem Verfahren nur die Kosten für den Dampf zum Pumpen der (aus Kalköfen umsonst zu habenden) Kohlensäure und zum Betriebe der Maschinerie nöthig habe. Die Abnutzung der Anlage sei sehr gering. Die Licenzgebühr betrug 1 sh. für jede Tonne Sulfat, die in den Sodaofen ging. Hiernach müsse man selbst bei einem Pyritpreise von 3 d. pro Unit = 24 Mk. pro 1000 kg Schwefel im Pyrit (ab Seehafen) bei seinem Verfahren noch einen erheblichen Vortheil haben.

Die Berechnungen von Chance waren jedenfalls zu sanguinisch. Schon bei der Discussion bemerkte Newall, daß er viel mehr Salpeter brauche. Nach

schränkt werden könne; denn man konnte sonst nur etwa die Hälfte alles Schwefels gewinnen, zumal da eben sehr viel von diesem in der Lösung in feinster, milchiger Form suspendirt blieb. Gossage glaubte durch eine hohe Temperatur bei Berührung der Gase ans Ziel zu kommen. De Luca und Ubaldini (Compt. rend. **64**, 1200; Polyt. Journ. **185**, 392) stellten auch eine Untersuchung über diesen Gegenstand an, welche aber beim Mangel von Zahlenangaben wenig nützt. Weldon's irrige Meinung ist schon oben a. v. S. erwähnt. Nach Rosenstiehl (Bull. Soc. ind. Mulh. 1870, p. 127; Polyt. Journ. **148**, 68) soll um so weniger Pentathionsäure auftreten, je trockener die Gase sind; wenn die Reaction einmal begonnen hat, so ist das entstandene Wasser zur Fortdauer derselben hinreichend. Auch könne die Menge der Pentathionsäure auf ein Minimum beschränkt werden, wenn man das Schwefelwasserstoffgas in geringem Ueberschuß halte. Die Reaction gehe aber nur dann gut von statten, wenn die schweflige Säure nicht, wie die durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies an der Luft erhaltene, mit Stickstoff und Sauerstoff verdünnt, sondern nur, wenn sie rein sei. Rosenstiehl schlägt daher vor, sie in reinem Zustande durch Glühen von Schwefelkies mit basischem Ferrisulfat, oder mit Eisenoxyd, oder am besten durch Auswaschen der schwefligen Säure aus Röstgasen in einem Scrubber und Erhitzen der so gewonnenen wässerigen Lösung zu erhalten (was Gossage schon 1859 vorgeschlagen hatte). Freilich wird dadurch das Verfahren sehr vertheuert und ist daher nicht zur praktischen Ausführung gekommen.

Wie schon S. 746 erwähnt wurde, hat Debus gefunden, daß auch Schwefel als solcher bei der Reaction von H_2S auf SO_2 in einer wasserlöslichen Modification gebildet wird.

Die Lösung der aus diesen Verhältnissen entspringenden Schwierigkeit schien endlich 1878 Schaffner und Helbig gelungen zu sein, welche, wie wir S. 743 sahen, glaubten, gezeigt zu haben, daß man fast sämmtlichen Schwefel, welcher in 2 Mol. H_2S und 1 Mol. SO_2 enthalten ist, in Form einer krümlichen, leicht filtrirbaren Masse erhalten könne, wenn man die Gase nicht mit reinem Wasser, sondern mit Salzlösungen, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium und dergleichen, zusammenbringt. Eine Erklärung dafür vermochten Schaffner und Helbig nicht zu geben; dies scheint Stingl und Morawski besser gelungen zu sein (S. 746).

Leider muß man constatiren, daß auch das Verfahren von Schaffner und Helbig die Abscheidung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff mittelst schwefliger Säure zu keiner technisch vortheilhaften Operation gemacht hat. Wenigstens steht fest, daß die energischen, von Chance 1882 gemachten Versuche keinen Erfolg gehabt haben, und auch in Außig scheint man jene Operation nicht im wirklich fabrikmäßigen Maßstabe durchgeführt zu haben. Seit längerer Zeit scheinen die Versuche in dieser Richtung aufgehört zu haben, ohne daß ich glauben möchte, daß schon das letzte Wort in dieser Sache gesprochen worden sei.

Kynaston (Engl. Pat. Nr. 2473, 1885; vergl. S. 747) glaubt, die Bildung von Polythionsäuren bei der Wirkung von SO_2 auf H_2S dadurch verhindern zu können, daß er die Reaction folgendermaßen vornimmt. Man suspendirt Calcium- oder Magnesium-Sulfid in einem thönernen Gefäße mit hölzernem

indifferenten Gasen solle nach ihm die Reaction nicht beeinträchtigen; dies ist aber an sich unwahrscheinlich und wird durch die Untersuchung von Rosenstiehl (s. u) direct widerlegt. Selbst 1871 wollte Weldon (Patent vom 28. August 1871, vergl. auch Polyt. Journ. **224**, 319) dieses Verfahren noch anwenden, indem er glaubte, die Bildung der Pentathionsäure dadurch verhindern zu können, daß man nicht SO_2 in H_2S, sondern H_2S in SO_2 in wässeriger Lösung leite (was man schon von vornherein meist gerade so gemacht hatte!).

Bei allen diesen Vorschlägen waren aber zwei Umstände übersehen worden: Erstens scheidet sich der Schwefel beim Zusammentreffen von H_2S und SO_2 in äußerst fein vertheilter Form aus, geht hartnäckig durch alle Filter und will sich auch durch längere Ruhe durchaus nicht absetzen; dieser Umstand, welcher schon beim Arbeiten im Laboratorium es unmöglich macht, quantitativ zu arbeiten, setzte der Abscheidung und Verwerthung des Schwefels im großen Maßstabe unübersteigliche Schwierigkeiten entgegen. Zweitens aber ist gar nicht daran zu denken, daß sich aller Schwefel nach jener Reaction: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$ glatt abscheide, sondern eine erhebliche Menge desselben bleibt gelöst, wesentlich in Form einer Säure, welche schon von Dalton 1812 bemerkt worden ist. Pelouze (1842; Ann. Chim. Phys. (3) **4**, 85) hielt sie für unterschweflige Säure; aber Wackenroder (Archiv der Pharmacie **57**, 272; **58**, 140) erklärte sie 1847 für eine neue Polythionsäure, die Pentathionsäure, welcher er die (natürlich in neuere Atomgewichte übertragene) Formel $H_2S_5O_6$ gab, und deren Bildung er durch die seither allgemein angenommene Gleichung:

$$5H_2S + 5SO_2 = S_5O_6H_2 + 4H_2O + 5S$$

erklärte. Im Jahre darauf glaubten Fordos und Gelis (Ann. Chim. Phys. (3) **22**, 66) dieselbe Säure auf anderem Wege erhalten zu haben und Niemand zweifelte längere Zeit daran, daß Wackenroder's Erklärung die richtige sei. Spring (Bull. de l'Acad. royale de Belgique (2) **65**, 579) brachte starke Gründe dafür bei, daß weder die eben genannten Chemiker, noch die späteren Untersucher dieses Gegenstandes eine Pentathionsäure in den Händen gehabt haben, welche überhaupt bis jetzt noch nicht dargestellt worden sei; daß vielmehr in allen diesen Fällen Tetrathionsäure, $S_4O_6H_2$, gebildet worden sei. Neuere Untersuchungen haben jedoch dargethan, daß die von Spring in einer Reihe von weiteren Abhandlungen 1879 bis 1881 als nicht existirend bezeichnete Pentathionsäure doch besteht, und sich auch in der Wackenroder'schen Flüssigkeit wirklich befindet, so u. A. die von Stingl und Morawski (vergl. S. 746), Watson Smith und Takamatsu (Journ. Chim. Soc. **37**, 592 und **41**, 162; **43**, 355), Lewes (ebendaselbst **39**, 68 und **41**, 300), Shaw, ebendaselbst **43**, 351, Curtius (Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 225); Debus (Lieb. Ann. **244**, 76).

Auf alle Fälle ist die Bildung von Pentathionsäure, vielleicht auch von anderen Polythionsäuren, beim Zusammentreffen von H_2S und SO_2 in Gegenwart von Wasser stets beobachtet worden.

Nachdem man erkannt hatte, daß die Bildung dieser Säuren unter gewöhnlichen Umständen unvermeidlich sei, hat man sich vielfach bemüht, die Bedingungen *ausfindig* zu machen, unter welchen ihre Bildung vermieden oder doch sehr be-

schränkt werden könne; denn man konnte sonst nur etwa die Hälfte alles Schwefels gewinnen, zumal da eben sehr viel von diesem in der Lösung in feinster, milchiger Form suspendirt blieb. Gossage glaubte durch eine hohe Temperatur bei Berührung der Gase ans Ziel zu kommen. De Luca und Ubaldini (Compt. rend. **64**, 1200; Polyt. Journ. **185**, 392) stellten auch eine Untersuchung über diesen Gegenstand an, welche aber beim Mangel von Zahlenangaben wenig nützt. Weldon's irrige Meinung ist schon oben a. v. S. erwähnt. Nach Rosenstiehl (Bull. Soc. ind. Mulh. 1870, p. 127; Polyt. Journ. **148**, 68) soll um so weniger Pentathionsäure auftreten, je trockener die Gase sind; wenn die Reaction einmal begonnen hat, so ist das entstandene Wasser zur Fortdauer derselben hinreichend. Auch könne die Menge der Pentathionsäure auf ein Minimum beschränkt werden, wenn man das Schwefelwasserstoffgas in geringem Ueberschuß halte. Die Reaction gehe aber nur dann gut von statten, wenn die schweflige Säure nicht, wie die durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies an der Luft erhaltene, mit Stickstoff und Sauerstoff verdünnt, sondern nur, wenn sie rein sei. Rosenstiehl schlägt daher vor, sie in reinem Zustande durch Glühen von Schwefelkies mit basischem Ferrisulfat, oder mit Eisenoxyd, oder am besten durch Auswaschen der schwefligen Säure aus Röstgasen in einem Scrubber und Erhitzen der so gewonnenen wässerigen Lösung zu erhalten (was Gossage schon 1859 vorgeschlagen hatte). Freilich wird dadurch das Verfahren sehr vertheuert und ist daher nicht zur praktischen Ausführung gekommen.

Wie schon S. 746 erwähnt wurde, hat Debus gefunden, daß auch Schwefel als solcher bei der Reaction von H_2S auf SO_2 in einer wasserlöslichen Modification gebildet wird.

Die Lösung der aus diesen Verhältnissen entspringenden Schwierigkeit schien endlich 1878 Schaffner und Helbig gelungen zu sein, welche, wie wir S. 743 sahen, glaubten, gezeigt zu haben, daß man fast sämmtlichen Schwefel, welcher in 2 Mol. H_2S und 1 Mol. SO_2 enthalten ist, in Form einer krümlichen, leicht filtrirbaren Masse erhalten könne, wenn man die Gase nicht mit reinem Wasser, sondern mit Salzlösungen, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium und dergleichen, zusammenbringt. Eine Erklärung dafür vermochten Schaffner und Helbig nicht zu geben; dies scheint Stingl und Morawski besser gelungen zu sein (S. 746).

Leider muß man constatiren, daß auch das Verfahren von Schaffner und Helbig die Abscheidung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff mittelst schwefliger Säure zu keiner technisch vortheilhaften Operation gemacht hat. Wenigstens steht fest, daß die energischen, von Chance 1882 gemachten Versuche keinen Erfolg gehabt haben, und auch in Außig scheint man jene Operation nicht im wirklich fabrikmäßigen Maßstabe durchgeführt zu haben. Seit längerer Zeit scheinen die Versuche in dieser Richtung aufgehört zu haben, ohne daß ich glauben möchte, daß schon das letzte Wort in dieser Sache gesprochen worden sei.

Kynaston (Engl. Pat. Nr. 2473, 1885; vergl. S. 747) glaubt, die Bildung von Polythionsäuren bei der Wirkung von SO_2 auf H_2S dadurch verhindern zu können, daß er die Reaction folgendermaßen vornimmt. Man suspendirt Calcium- oder Magnesium-Sulfid in einem thönernen Gefäße mit hölzernem

Rührwerk in Wasser, läßt einen Strom von H_2S durch ein Bleirohr auf den Boden des Gefäßes eintreten und sobald die Flüssigkeit mit Gas gesättigt ist, läßt man schwache Salzsäure (1,04 bis 1,05) in solchen Verhältnissen einlaufen, daß immer gerade 2 Mol. HCl auf je 2 Mol. des eingeleiteten H_2S kommen, also immer genau 1 Mol. SO_2 frei wird und die SO_2 nie im Ueberschuße ist. Der Erfolg des Verfahrens hängt davon ab, daß die Temperatur immer so niedrig wie möglich gehalten wird. — Heutzutage, wo man keine Salzsäure für diesen Zweck verwenden kann, hat dieses Verfahren wenig Aussichten.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 14 364, 1885) wollen die Reaction zwischen H_2S und SO_2 in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (1,075 bis 1,100), die man ihnen in einem Kieselstein-Thurm entgegenführt, vor sich gehen lassen. Der frei werdende Schwefel wird abfiltrirt. Die Thionsäuren häufen sich in der Schwefelsäure an; beim Kochen derselben werden sie zersetzt, unter Freiwerden von SO_4H_2, S und SO_2, welche letztere man zur Zersetzung von mehr H_2S verwendet.

Verbrennung des Wasserstoffs in H_2S durch den Sauerstoff von $CaSO_4$. Diese lange bekannte Reaction wollte die österreichische Sodafabrik in Hruschau (Deutsch. Pat. Nr. 30 746; Engl. Pat. Nr. 10 743, 1884) anwenden. Sie will den Schwefelwasserstoff durch Leiten über auf Rothgluth erhitztes, in Stücke zerschlagenes Calciumsulfat zerlegen, wobei der Wasserstoff des H_2S zu H_2O verbrennt und der Schwefel frei wird, während Schwefelcalcium zurückbleibt; dieses wird durch Einblasen von Luft in der Hitze wieder in Sulfat verwandelt und kann somit immer wieder von Neuem dienen. Die Reaction ist: $CaSO_4 + 4H_2S = CaS + 4H_2O + 4S$. Während der ersten Operation verhütet man die Bildung von SO_2 durch Ueberschuß von H_2S, der immer wieder in die zur Bildung dieses Gases erhitzten Calciumsulfhydrat-Laugen geleitet wird (S. 748). Ist aller Gyps in CaS übergeführt, so wird dieses dann wie oben durch heiße Luft wieder zu $CaSO_4$ oxydirt. — Dieses Verfahren ist u. A. in Oldbury versucht worden, aber dem Claus'schen gegenüber augenscheinlich nicht concurrenzfähig.

Vogt (Deutsch. Pat. Nr. 35 668) will Schwefelwasserstoff durch eine glühende, mit Magnesiumsulfat oder solches enthaltenden anderen Salzen (Kainit und dergleichen) gefüllte Röhre leiten, wobei nach der Reaction: $MgSO_4 + 3H_2S = MgO + 4S + 3H_2O$ Schwefel und Magnesia gewonnen werden sollen. Schmelzbaren Salzen soll man feuerbeständige Stoffe, wie Thon, Kieselsäure oder Magnesia zusetzen.

Darstellung von freiem Schwefel aus Schwefelwasserstoff durch Verbrennung des Wasserstoffs mit Luft.

Daß bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff der Wasserstoff zuerst angegriffen wird und bei unzureichender Luftzufuhr nur dieser verbrennt, so daß Schwefel in Freiheit gesetzt wird, war schon längst bekannt. Auch war es schon, z. B. von E. Kopp, vorgeschlagen worden, dieses Verhalten zur Gewinnung von Schwefel zu benutzen, jedoch ohne Erfolg. Wenn man gerade so viel Luft

anwendete, als nach der Gleichung $H_2S + O = H_2O + S$ erforderlich war, so wollte das Gemenge nicht regelmäßig fortbrennen, und nahm man mehr Luft, so entstand natürlich SO_2 und wenig oder gar kein freier Schwefel.

Die Lösung dieser Aufgabe ist erst C. F. Claus gelungen (Engl. Patente Nr. 3606, 1882; 5070, 5958, 5959, 5960, alle von 1883; Deutsch. Pat. Nr. 28 758). Claus kam auf den Gedanken, das Gemisch von Schwefelwasserstoff und gerade genügender Luft durch erhitzte poröse Körper zu leiten, welche die Reaction $H_2S + O = H_2O + S$ zu befördern im Stande sind. Von allen von ihm versuchten Substanzen stellte sich das Eisenoxyd nicht nur als die am leichtesten zugängliche, sondern auch als die wirksamste heraus, wobei die oft benutzte Eigenschaft des Eisenoxyds als „Contactsubstanz", d. h. als eines abwechselnd Sauerstoff abgebenden und wieder aufnehmenden Körpers, vermuthlich eine wichtige Rolle spielt. Besonders wichtig ist es, daß die durch die Reaction erzeugte Hitze bei richtiger Manipulation hinreicht, um den Ausstrahlungsverlust zu decken und das Eisenoxyd auf der nöthigen Temperatur zu erhalten, zugleich aber auch den Schwefel und das Wasser in Dampfform aus dem Apparate zu entfernen.

Die beste Art des Eisenoxyds für diesen Zweck ist nicht der Schwefelkies-Abbrand, der allerdings die billigste Form des Oxydes sein würde, aber beim Ansetzen der Oefen zu träge wirkt, und auch dem regenerirten Schwefel ein wenig Arsen mittheilen kann. Am besten geeignet hat sich Brauneisenstein von Northamptonshire gezeigt.

Das Verfahren von Claus war eigentlich nur zur Beseitigung und Verwerthung des bei der Ammoniumsulfatfabrikation auftretenden Schwefelwasserstoffs bestimmt und wurde zunächst auch in einigen Fabriken derart ausgeführt, worüber in meiner „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks", dritte Auflage, S. 537 ff., berichtet ist. Dort ist auch aus den Berichten der englischen Regierungs-Inspectoren nachgewiesen, daß die Reaction doch nicht genau nach der Theorie vor sich geht, daß vielmehr stets unverbranntes H_2S und SO_2 neben einander entweichen, was die Einrichtung von Sicherheitsapparaten nothwendig macht, um keine schädlichen Gase in die Luft gehen zu lassen, und natürlich Verlust an Schwefel bedeutet.

Das Claus'sche Verfahren wurde von Chance aufgenommen und zwischen 1883 und 1886 mit großem Aufwande an Zeit, Mühe und Kosten ausgebildet, so daß es für die Gewinnung von Schwefel aus bis zu einem gewissen Grade verdünntem Schwefelwasserstoffe, wie er durch die Behandlung von Sodarückstand mit Kohlensäure erhalten wird, brauchbar wurde, und in der That das dahin zielende Verfahren von Chance erst lebensfähig gemacht hat. Man spricht daher mit Recht von dem Chance-Claus'schen Verfahren, obwohl nicht zu übersehen ist, daß Claus, wie oben S. 752 erwähnt, jedenfalls den größten Theil der eigentlichen Erfindung, wie sie heute ausgeübt wird, gemacht hat.

Durch die Freundlichkeit des Herrn C. F. Claus selbst bin ich in den Stand gesetzt, beistehende Zeichnung einer Schwefelwiedergewinnungsanlage seines Systems zu geben. In Fig. 295 bedeutet *a* daß das Schwefelwasserstoffgas herbeiführende Hauptrohr; *b* die Kästen für die Einlaßventile; *cc* die Eisenoxydöfen; *d* die Vorlage für flüssigen Schwefel (von Chance hinzugefügt); *ee* die

Kammer zur Absetzung der Schwefelblumen; *ff* Waschthürme; *gg* Filter für den nassen Schwefel von den Waschthürmen; *h* einen Eisenoxydreiniger für das Austrittsgas aus den Sublimationskammern.

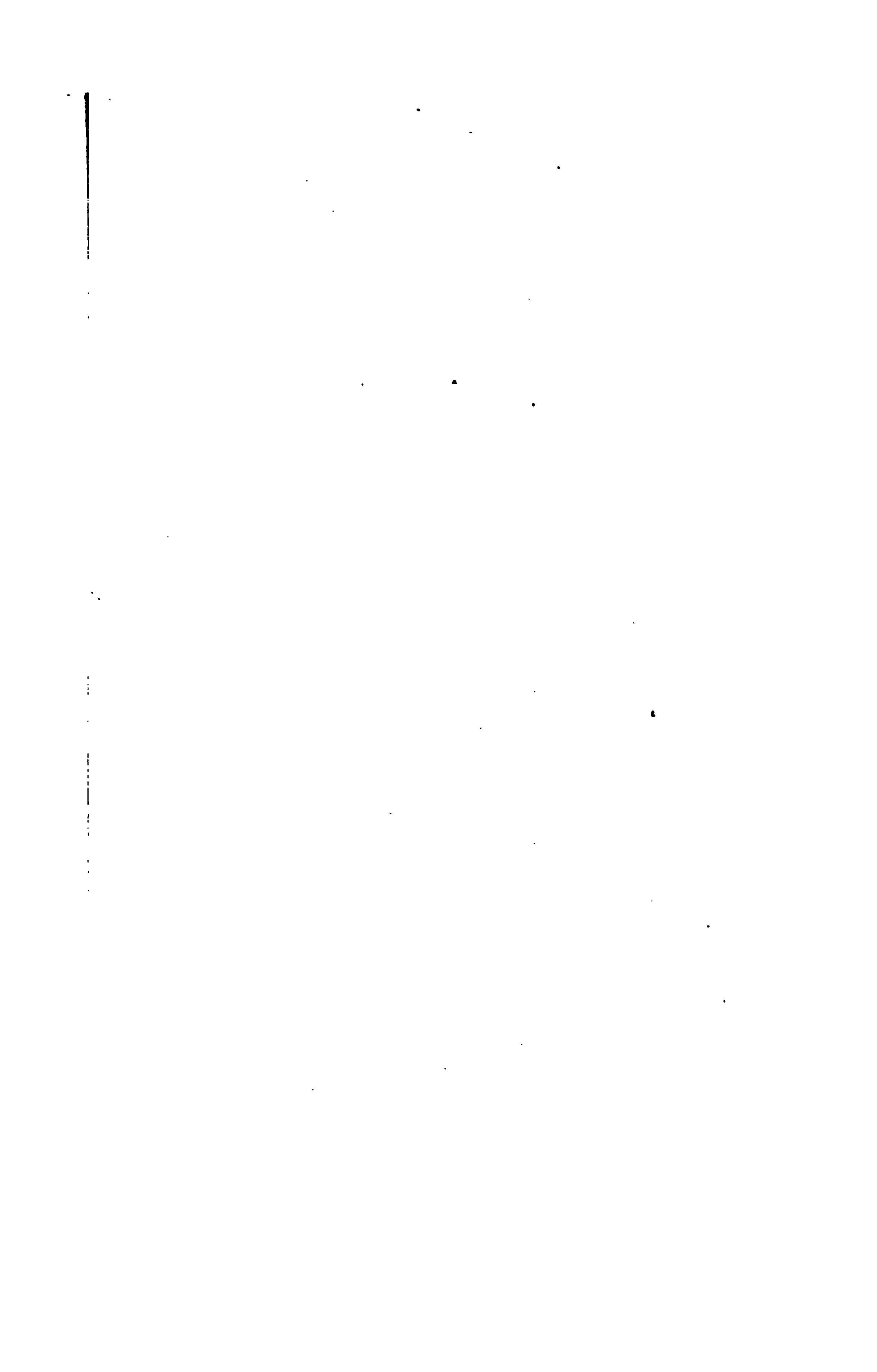
Fig. 296 giebt einen Durchschnitt des eigentlichen Verbrennungsofens (*cc* in der vorigen Figur), in England allgemein als „Claus kilns“ bezeichnet. Es ist ein cylinderförmiger Schachtofen, bestehend aus einem eisernen Mantel mit 225 mm starkem, feuerfestem Futter. Die gewöhnliche Höhe ist 2,7 m; der Durchmesser mindestens 3 m, aber bis 9 m (in der Zeichnung 7,5 m). Bei dieser großen Weite muß die, natürlich aus einer Anzahl von Stücken zusammengesetzte und durch die H-Balken *ee* getragene, Decke auch inwendig durch Mauerpfeiler *cc* getragen werden. *gg* sind (praktisch nicht angewendete) Explosionsventile. In einer Entfernung von 0,6 m über dem Boden befindet sich ein Rost *bb*, bestehend aus Thonfliesen, getragen durch die Thonblöcke *aa*. Darauf liegt zunächst eine 0,3 m hohe Schicht *dd* aus Brocken von feuerfesten Ziegeln, und darüber eine 0,3 m hohe Schicht Raseneisenstein *ff* in Stücken von etwa 25 mm Durchmesser. Das Gasgemenge (bei Chance selbst etwa 5 Vol. 36 procentiger Schwefelwasserstoff mit 4 Vol. atmosphärischer Luft) tritt oben durch ein nicht in der Bildfläche liegendes Rohr ein und unten durch *h* aus; beim Durchstreichen durch das heiße Eisenoxyd geht die Reaction vor sich, so daß unter dem Roste ein Gemenge von Schwefeldampf und Wasserdampf, mit ein wenig H_2S und SO_2, vorhanden ist, welches durch *h* entweicht, und in die in Fig. 295 gezeigten Verdichtungsvorrichtungen tritt, wo sich zuerst in *d* (Fig. 295) ein Theil des Schwefels in flüssigem Zustande abscheidet und durch Abstechen und Eingießen in Formen als Block- oder Stangenschwefel gewonnen wird; der übrige Schwefel geht dampfförmig, mit sämmtlichem Wasserdampf, weiter und condensirt sich in der Kammer *ee* (Fig. 295) als Schwefelblumen; hier wird auch das meiste Wasser condensirt. Die am Ende der Kammer entweichenden Gase streichen durch die Waschthürme *ff*, wo ihnen ein Wasserstrahl begegnet, durch den noch viel Schwefel condensirt (z. B. aus $2 H_2S + SO_2$ neugebildet) wird, der dann mit der durch das Wasser entstandenen Lösung von schwefliger Säure auf die Filter *gg* gehen muß. Zuletzt wird noch das überschüssige H_2S durch den Eisenoxydreiniger *h* zurückgehalten.

Ein Clausofen gezeichneter Art (von 7,5 m Durchmesser) liefert in sechs Wochentagen 15 bis 20 Tonnen Schwefel. Die größeren Oefen, von 9 m Durchmesser, sollen bei niedrigerer Temperatur arbeiten und mehr Schwefel liefern als die kleineren.

Zum Beginn der Arbeit wirft man nur einige Schaufeln glühender Kohlen auf das Eisenoxyd und läßt das Gas eintreten; nach 48 bis 60 Stunden ist die nöthige Hitze durch die Reaction erreicht und geht alles von selbst weiter. Man hält die Temperatur, welche durch die Stärke des Gasstromes bestimmt wird, so nahe wie möglich auf 232°, gemessen in der Mitte des Austrittsrohres *h* aus dem Claus-Kiln, wobei der Proceß am günstigsten von statten geht.

Man hat es in der Hand, mehr geschmolzenen („Block-“ oder „Stangen-“ Schwefel) oder mehr sublimirten Schwefel („Schwefelblumen“) herzustellen, indem man mehr oder weniger Gasgemenge durch den Kiln gehen läßt. Bei starkem Betriebe entsteht so viel Hitze, daß sich in *d* (Fig. 295) nur wenig Schwefel ver-

Fig. 295.



flüssigt und die Hauptmenge erst in *e*, *e* verdichtet wird; dann erhält man also weniger Blockschwefel und mehr Schwefelblumen, während bei langsamerem Betriebe das Umgekehrte eintritt. Auch kann man den Zweck, mehr Schwefelblumen zu erhalten, durch Heizung der Pfanne *d*, und den umgekehrten durch Abkühlung derselben erreichen. Meist sticht man den geschmolzenen Schwefel aus *d* alle 12 Stunden ab; die Kammer *e*, *e* wird nur in längeren Zwischenräumen entleert. Beide Arten des Schwefels sind aber, wie es sich in diesem Falle von selbst versteht, vollkommen rein und in dieser Beziehung dem besten raffinirten Schwefel unmittelbar an die Seite zu stellen, also viel werthvoller als sicilianischer Rohschwefel.

Um das Ziel zu erreichen, ist es nöthig, das in den Clausofen eintretende Gasgemenge auf das sorgfältigste zu reguliren. Selbstverständlich wird bei Ueberschuß von Sauerstoff schweflige Säure entstehen, bei Mangel daran Schwefelwasserstoff unverbrannt bleiben. Der Schlüssel zum Gelingen des Processes liegt darin, daß das Gemenge die genau richtige Sauerstoffmenge enthält, und dem Ofen in regelmäßiger Weise zugeführt wird. Die richtige Beimischung von Sauerstoff ist aber eben nur durchzusetzen, wenn das Schwefelwasserstoffgas von constanter Zusammensetzung ist. Wie dieses Ziel in dem Chance-Verfahren erreicht worden ist, haben wir S. 752 ff. gesehen.

Zur Controle der Mischung des rohen Schwefelwasserstoffgases mit Luft bedient man sich bei Chance großer Gasuhren, wie sie als „Stationsuhren" in den Gasfabriken vorhanden sind; nur müssen sie wegen des H_2S mit Mineralöl statt mit Wasser gefüllt sein. Dadurch kann man das Gemenge angeblich so reguliren, daß die Schwefelblumen gar nicht sauer reagiren. Dieser sehr theure Apparat wird in den meisten Fabriken durch öftere chemische Controle der Gasmischung ersetzt. Im Jahre 1892 scheint keine einzige Gasuhr mehr in Function gewesen zu sein.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 14711, 1886; Deutsch. Pat. Nr. 44109 und 44312) bedienen sich zur Regulirung zweier Gefäße, die gleichzeitig auf mechanischem Wege durch Glockenexhaustoren gefüllt und entleert werden.

Die englischen Fabriken wenden zur Einführung der Luft Exhaustoren von Beale und Gwynne an.

Leider ist die Reaction auch nach dem Claus'schen Verfahren keine quantitativ vollständige, was nicht allein zu einem erheblichen Verluste an Schwefel führt, sondern auch große, bis heute keineswegs vollständig überwundene Unannehmlichkeiten durch den Schwefelgehalt der Austrittsgase aus den Claus-Oefen verursacht. Von je 100 Thln. Schwefel, die in Form von H_2S durch den Clausofen gehen, werden günstigenfalls in diesem 85 Thle. als raffinirter Schwefel gewonnen, während 15 Thle. als SO_2 und H_2S, oder als Polythionsäuren verloren gehen; der Verlust kann sogar auf 20 Thle. steigen. Die Gase enthalten im Durchschnitt 13 Grains S im Cubikfuß, d. i. etwa 30 g im Cubikmeter, größerentheils als H_2S, kleinerentheils als SO_2, mit ein wenig Schwefeldampf. Kynaston (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 321) giebt 17 Be-

stimmungen, die von 11,90 bis 23,56 Grains im Cubikfuß schwanken. In den Alkali Reports der englischen Inspectoren finden sich viele solche Bestimmungen (z. B. Nr. 26, S. 49; Nr. 27, S. 42 und 60; Nr. 28, S. 52 u. s. w.), aus denen hervorgeht, daß die Mengen von SO_2 und H_2S äußerst wechselnd sind; im Allgemeinen kommt auf 7 bis 8 Thle. S als H_2S 4 bis 5 Thle. als SO_2. Außerdem ist stets noch etwas Schwefeldampf vorhanden, der wohl meist durch nachträgliche Reaction hinter dem Clausofen entsteht.

Man wird wohl darauf verzichten müssen, die Umwandlung nach der Gleichung $H_2S + O = H_2O + S$ bis zur theoretischen Grenze zu treiben, da, wie längst bekannt, dieses eine umkehrbare Reaction ist, und bei Vorwiegen von Wasserdampf eine Rückbildung von H_2S und O aus H_2O und S bis zu einem gewissen Grade stattfindet, bis eben ein Gleichgewichtszustand eintritt. Nach Ballard (Alkali Acts' Report Nr. 27, p. 57) wird die Umwandlungsgrenze durch Temperaturdifferenzen innerhalb der gewöhnlichen Arbeitsart wenig beeinflußt. Bei Oefen von der gewöhnlichen Größe (7,5 bis 8 m Durchmesser), durch die stündlich 280 bis 340 cbm Gas aus den Gasbehälter geht, beträgt der der Zersetzung entgehende Schwefel meist 23 bis 46 g pro Cubikmeter, oder 10 bis 15 Proc. des Gesammtschwefels, wenn die theoretisch richtige Menge von Luft zugeführt wird, und es entweichen dann ungefähr äquivalente Mengen von SO_2 und H_2S. Mischt man weniger Luft bei, um die Bildung von SO_2 so viel wie möglich zu hindern, so erreicht der Verlust 69 bis 85 g pro Cubikmeter, und nimmt man einen solchen Ueberschuß an Luft, daß alles H_2S verbrannt wird, so erreicht der Verlust 92 bis 103 g pro Cubikmeter.

Folgendes ist ein bequemes Verfahren für die Analyse der Austrittsgase aus den Claus-Oefen. Sowohl SO_2 als H_2S bilden beim Durchtritt durch Jodlösung 2 HJ für je 1 S; aber während H_2S die Acidität nicht weiter vermehrt, bildet SO_2 außerdem ein Aequivalent an SO_4H_2. Man mißt also $SO_2 + H_2S$ durch das in HJ verwandelte J, und SO_2 für sich durch die nach Neutralisation des HJ übrig bleibende Acidität. Da aber beim Durchleiten der großen Gasmenge durch die Jodlösung etwas Jod verflüchtigt wird, muß man noch Natronlauge oder besser Thiosulfatlösung einschalten. Man aspirirt einen oder mehrere Liter des Gases durch 50 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung, enthalten in einem Vielkugelapparat, gefolgt von einem eben solchen, mit 50 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfatlösung beschickten Apparate. Nach Beendigung der Operation entleert man beide Apparate in ein Becherglas und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung und Stärke auf blau; die verbrauchte Zahl Cubikcentimeter ($= n$), multiplicirt mit 0,0016 giebt den als SO_2 und H_2S zusammen vorhandenen Schwefel. Man zerstört nun die blaue Farbe durch einen Tropfen Thiosulfat, setzt Methylorange zu und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Natron bis zum Verschwinden der Rothfärbung; man braucht davon m Cubikcentimeter. $(m - n)$ 0,0016 g giebt den als SO_2 vorhandenen Schwefel an.

Kynaston (a. a. O.) giebt an, daß in einer Fabrik, die wöchentlich 60 Tonnen Schwefel regenerirt, das Volum des Austrittsgases, abgesehen von Wasserdampf, 1 270 000 Cubikfuß ($= 35\,880$ cbm) in 24 Stunden beträgt und täglich 2358 Pfd. $= 1070$ kg Schwefel, also 10 Proc. der Gesammtproduction,

mit sich fortführt. In der Allhusen'schen Fabrik gehen täglich $3^1/_2$ Millionen Cubikfuß rohes Schwefelwasserstoffgas, und einschließlich der zugeführten Luft etwa $4^1/_2$ Millionen Cubikfuß Gase durch die Clausöfen.

Da man die aus dem Clausofen entweichenden Mengen von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff unmöglich in die Luft gehen lassen kann, so muß man, ganz wie bei der Fabrikation von Ammoniumsulfat (vgl. meinen „Steinkohlentheer und Ammoniak“, 3. Aufl., S. 534 ff.), Reinigungsmaßregeln dafür anwenden.

Eisenoxydreiniger, wie sie für die Abgase im ersten Stadium des Chance-Processes (S. 759) angewendet wurden, stellten sich bald als kaum brauchbar heraus, vermuthlich wegen der Anwesenheit von zu viel Wasserdampf und SO_2. Man ging daher zu Kalkreinigern über, gefüllt mit einem Gemenge von Kalkhydrat und Sägespänen, begegnete aber auch hier, neben großen Kosten, so vielen Unannehmlichkeiten in der Behandlung, daß man von ihrer Benutzung Abstand nehmen mußte. Man mußte immer ganze Batterien solcher Reiniger anwenden, sie in systematischer Reihenfolge, wie bei der Leuchtgasfabrikation, anwenden, mußte den Kalk fortwährend wechseln und fand trotzdem häufig, daß H_2S unabsorbirt entwich.

Kynaston (a. a. O.) schlägt vor, diese Kalkreiniger wieder einzuführen, aber nicht, wie man bis daher gethan hatte, deren Inhalt wegzuwerfen. Er zeigt, daß der Inhalt vollständig ausgenützter Kalkreiniger, wenn diese ziemlich trocken waren, neben $CaCO_3$ wesentlich aus Calciumsulfit und viel freiem Schwefel besteht. Nasse Reiniger enthalten daneben auch ziemlich viel Polythionate, doch lassen sich diese durch Vermengen von Kalkhydrat und Aetzkalk, wodurch die Masse trockener bleibt, aushalten. Der Schwefel reicht aus, um das Sulfit in Thiosulfat überzuführen; jedoch gelingt dies nur, wenn man Soda zusetzt, um sogleich Natriumthiosulfat (Antichlor) zu bilden. Wenn man die Anwesenheit von Aetznatron und damit die Bildung von Polysulfiden vermeidet, so erhält man das Natriumthiosulfat leicht in schönen, farblosen Krystallen. Da auch noch freier Kalk vorkommt, der Aetznatron bilden könnte, so soll man statt fertiger Soda eine gut carbonisirte und daher Bicarbonat haltende Rohsodalauge (S. 527) anwenden. Kynaston berechnet (natürlich ganz hypothetisch) die Kosten des auf diesem Wege gewonnenen Natriumthiosulfats auf 3 Pfd. Strl. 15 Sh. die Tonne. Er giebt zu, daß für die großen so zu erhaltenden Mengen jenes Salzes durchaus kein Markt vorhanden ist, glaubt aber, daß ein solcher vielleicht für die Silbergewinnung u. dgl. zu erzielen wäre. Als Alternative schlägt er vor, das unlösliche $CaSO_3$ durch Einleiten von SO_2 in Bisulfat umzuwandeln und dieses für Bierbrauerei oder Holzstofffabrikation zu verkaufen. Hierbei würde der Schwefel zurückbleiben, der eben verbrannt werden könnte, um die SO_2 zu liefern.

In der Praxis begnügt man sich, unter Duldung der Regierungsinspectoren, meist damit, daß man die Gase durch einen hölzernen, inwendig mit horizontalen Dreikantrosten versehenen und mit Wasser berieselten Thurm (*f, f*, Fig. 295) gehen läßt, in dem durch die gegenseitige Wirkung von H_2S und SO_2 noch ziemlich viel Schwefel niedergeschlagen wird und jedenfalls die SO_2 fast

ganz entfernt wird (zugleich auch jedenfalls Pentathionsäure entsteht). Dann läßt man das Gas durch ein Feuer gehen, wo das H_2S zu SO_2 verbrennt, wenn man es zur besseren Mischung der Verbrennungsproducte in Zügen hin und her und dann in einen Kamin führt. Natürlich ist dies keineswegs ein allen Anforderungen entsprechendes Verfahren, aber die Inspectoren drangen darauf, wenigstens diesen Nothbehelf einzuführen, um den dringendsten Klagen abzuhelfen, die immer durch den Schwefelwasserstoff versucht werden. Der hierfür angewendete Ofen ist meist ein Flammofen, dessen Feuer unter der Sohle des Herdes zurückkehrt. Das H_2S-haltige Gas tritt durch Oeffnungen in der Feuerbrücke ein, mischt sich dort mit den vom Roste herkommenden Feuergasen, streicht mit diesen erst über und dann zurück unter der Herdsohle hin und wird dabei des Schwefelwasserstoffs vollständig beraubt.

Wie man sieht, wird hierbei der Schwefel des Schwefelwasserstoffs nicht gewonnen oder gebunden, sondern in SO_2 übergeführt und geht mit der anfänglich vorhandenen SO_2 in die Luft, was für die Stadt Widnes 20 Tonnen SO_2 in 24 Stunden bedeutet. Dies ist nicht so schlimm, wie es aussieht, wenn man die ungeheuren Mengen von SO_2 bedenkt, die durch die Verbrennung von Kohlen in allen Industrie-Centren in die Luft gehen (vgl. Bd. I, S. 55), doch kann man sich mit einer solchen Lösung der Aufgabe nicht als einer endgültigen begnügen.

Der in Fig. 295 bei *h* gezeigte Eisenoxydreiniger scheint nicht viel angewendet zu werden.

Heaton (Engl. Pat. Nr. 21217, 1890) mischt die aus dem Clausofen entweichenden Gase mit wenig Luft und leitet sie dann durch einen weiteren, aus vielen geneigten Eisenröhren bestehenden, mit Eisenoxyd u. dgl. gefüllten, erhitzten Apparat, wodurch aller S in SO_2 umgewandelt wird, die man nun durch einen mit Kalkstein gefüllten und mit Wasser berieselten, oder mit Kieseln gefüllten und mit Sodalösung berieselten Thurm zurückhält. Der Erfinder will die dort entstehenden Laugen von Bisulfiten nützlich verwerthen, was in der Praxis kaum möglich sein wird. Sein Verbrennungsapparat mit Kalksteinthürmen ist in Oldbury eingeführt und hat sich, nach dem 28. Alkali Report, p. 62, vollkommen bewährt, was man von dem oben geschilderten Verbrennungsofen nicht sagen konnte. Nach dem 29. Alkali Report, p. 83, mußte noch ein zweiter Kalksteinthurm von 1,8 m Durchmesser und 12 m Höhe zugegeben werden. Dort sind auch eine Menge von Proben angeführt, wonach der Säuregehalt der hinter diesem zweiten Thurm entweichenden Gase zwischen 0 und 8 Grains pro Cubikfuß (18,4 g pro Liter) schwankt. Von Schwefelwasserstoff war nie mehr als eine Spur zu bemerken.

Etwas ähnlich dem Obigen, jedoch mit der Tendenz, das H_2S schließlich doch noch in S umzuwandeln, ist das Verfahren von Allhusen, Edgell und Russell (Engl. Pat. Nr. 5225, 1892), wonach man die Austrittsorgane des Clausofens durch Schichten von Eisenoxyd oder Ziegelbruchstücken leiten soll, die sich auf passender Temperatur befinden. Der Apparat besteht aus senkrechten gußeisernen Röhren, die in dem Mitteltheil einer durch Scheidewände in drei über einander liegende Theile getheilten Kammer enthalten sind. Die Gase treten in die Oberkammer, aus dieser gleichzeitig durch alle Röhren in die

[Bo]denkammer und geben hier den geschmolzenen Schwefel ab. Die Heizung des [M]ittelttheiles erfolgt durch Feuergase.

Rotten (Deutsch. Pat. Nr. 74525) läßt die Gase durch einen mit Steinstücken gefüllten, mit Dampfmantel umgebenen Apparat streichen, in den außerdem noch directer Dampf eintritt. Der in den Gasen in feinster Vertheilung enthaltene Schwefel bleibt hierbei flüssig, wird aber zu größeren Tropfen vereinigt und läuft unten ab. Die austretenden Gase, welche mindestens 120° warm sein müssen, kühlen sich in einer großen Kammer ab und werden eventuell noch durch Reiniger von H_2S und SO_2 befreit.

Nach dem 27. Alkali Report, p. 11, führte man in einer großen Fabrik in Widnes sämmtliche Abfallgase aus dem Claus-Chance-Verfahren erst durch Pyritöfen, um das H_2S zu verbrennen, und ließ sie dann mit den Pyritröstgasen in die Bleikammern eintreten. Man vermied dadurch alle Kosten für Kalk- und Eisenreiniger und alle sonstigen Unannehmlichkeiten durch die Abfallgase, aber konnte natürlich die Kammern lange nicht so gut wie für reiche Gase ausnutzen, und verbrauchte auch ganz erheblich mehr Salpeter. Der Gewinn an Schwefelsäure kann jedenfalls diese Kosten durchaus nicht decken. In einer anderen Fabrik führte man in ganz ähnlicher Absicht alle diese Gase durch einen Hargreaves-Apparat. Nach dem 28. Alkali Report, p. 47, war das erste Verfahren damals (1891) schon 18 Monate im Betriebe und sollte noch auf andere Werke ausgedehnt werden. Nach dem 29. Berichte war es auf zwei Werken im Betriebe, es war aber ersichtlich, daß die meisten Fabriken nicht in der Lage waren, es einführen zu können. Nach dem 30. Berichte (S. 57) arbeiteten 1893 vier Fabriken in dieser Weise.

Kynaston (a. a. O.) kritisirt diese Verwendung der Clausofengase äußerst abfällig. Da solche Gase höchst ungleichmäßig sind und durchschnittlich nach der Verbrennung etwa 1,2 Vol.-Proc. SO_2, 4,5 bis 5 Vol.-Proc. CO_2, 4,2 bis 6,6 Vol.-Proc. O und 87,7 bis 89,6 Vol.-Proc. N enthalten, so hält er jenes Verfahren (die Einführung sämmtlicher Abfallgase nach der Verbrennung in Bleikammern) für ganz irrationell, worin man ihm unbedingt beistimmen wird. Er selbst will das Gas aus dem Verbrennungsofen erst in einem Gloverthurm mit etwas nitroser Schwefelsäure zusammenbringen, dann in Bleicanälen abkühlen und sofort in einen Gay-Lussacthurm führen, wo die nitrosen Gase und Schwefelsäuredampf zurückgehalten werden sollen. Er will sogar die Abfallgase von der Behandlung in der Chance-Batterie (S. 759) ebenso behandeln und glaubt, daß sich auch das so entstehende große Volum von 4 Millionen Cubikfuß = 113260 cbm für eine Tagesproduction von zehn Tonnen Schwefel noch ohne Schwierigkeit bewältigen lasse. Er sieht nur in der großen Menge von Wasserdampf (durchschnittlich 13 Grains pro Cubikfuß = 30 g pro Cubikmeter) eine Schwierigkeit, da sich in Folge davon eine Schwefelsäure von nur 1,6 specif. Gew. ergiebt, die man im Gay-Lussacthurme nicht brauchen kann; man solle daher das Wasser entweder zum Theil vor der Verbrennung durch Abkühlung der Gase entfernen, oder aber die entstehende Schwefelsäure durch Eindampfen concentriren, wobei er, bei einem Preise von 15 Mk. pro Tonne Schwefelsäure von 1,7, noch einen Gewinn herausrechnet. [Die von ihm angenommene Um-

wandlung der SO_2 im Gloverthurm in SO_4H_2 würde jedenfalls noch weitere Zufuhr von Sauerstoff beanspruchen, und keinesfalls leicht und vollständig sein. Man würde wohl mehrere Gloverthürme oder Plattenthürme dazu brauchen, und schließlich kaum mit natürlichem Zuge davon kommen.]

Man hatte einige Zeit lang große Hoffnungen auf ein in den Newcastle Chemical Works eingeführtes Verfahren gesetzt, wobei alle aus dem Clausofen kommenden Gase durch frischen Sodarückstandsbrei gepreßt wurden, um dort ihr H_2S, wie auch die SO_2 abzugeben; aber das abermalige Pumpen so enormer Gasmassen durch dickbreiige Massen machte dieses Verfahren viel zu theuer; das Verfahren mußte wieder aufgegeben werden, obwohl sich angeblich in zweimonatlichem Betriebe gezeigt hatte, daß in der That auf diesem Wege sämmtliches H_2S vollkommen zurückgehalten wurde. In jener Fabrik hatte man stündlich 70000 Cubikfuß, also fast 2000 cbm Gas zu bewältigen! (Alkali Acts' Report Nr. 27, p. 10 und 36.) Als Hauptschwierigkeit zeigte sich dabei die, daß alle Ventile durch fein vertheilten Schwefel verstopft wurden, der sich stets in den Clausgasen befindet (S. 778). Diese Schwierigkeit sollte durch das Patent von Rotten (a. v. S.) beseitigt werden; ob dies wirklich gelingt, muß bis jetzt dahingestellt bleiben.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 4648 und 6175, 1888) wollen die Polythionsäuren, die dem sublimirten Schwefel anhaften oder bei der Behandlung der Austrittsgase mit Wasser entstehen, durch Behandlung mit Wasser und Dampf, oder durch längere Berührung mit Schwefelwasserstoff zerstören.

Ersatz des Clausofens.

Statt des Clausofens will J. Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 10322, 1888) das Gemisch von unreinem H_2S und Luft durch eine Kammer leiten, die eine Anzahl von hinter einander gestellten, durchlöcherten Blöcken aus spiralförmigen Stücken von Thonwaare oder Metall enthalten; um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, wird einer der Blöcke aus mit Wasser gekühltem Metall gemacht. Nachdem das Gasgemisch die Blöcke durchstrichen hat, wird es tangential in eine röhrenförmige Verbrennungskammer eingelassen, die lang genug ist, um eine Abkühlung vor vollständiger Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu verhindern. Um die dabei entstehenden Säuren des Schwefels zu gewinnen, läßt man die Gase noch durch die Lösung eines Chlorids streichen, oder wäscht sie mit Wasser, concentrirt die Säure und injicirt sie in das heiße Ende der Verbrennungskammer.

J. B. Thompson (Engl. Pat. Nr. 17183, 1888) will aus H_2S den Schwefel durch Einwirkung von Nitraten oder Salpetersäure abscheiden, wobei genügend Luft zugelassen wird, um das NO immer wieder zu oxydiren. — Ueber die Möglichkeit einer solchen Abscheidung von Schwefel hatte ich, auf Veranlassung von Weldon, schon im Jahre 1885 Versuche angestellt, deren Resultat aber ein durchaus unbefriedigendes war (Polyt. Journ. 255, 38).

Statistisches über das Chance-Claus-Verfahren.

Nach dem 28. Alkali Acts' Report. p. 45, waren Ende 1890 allein im Widnes-District 22 Clausöfen im Betriebe, die wöchentlich 330 Tonnen Schwefel producirten, Ende 1891 23 Oefen mit 360 Tonnen (etwa der Hälfte des damals erzeugten Rückstandsschwefels); Ende 1892 30 Oefen, und 1893 wollte man dahin kommen, sämmtlichen Sodarückstand in Süd-Lancashire in dieser Art zu behandeln. 1891 wurden im Widnes-District durch das Chance-Verfahren erzeugt:

21041 Tonnen Schwefel,
10400 „ Schwefelsäure von 1,615 specif. Gew.

aber seitdem ist dort die Schwefelsäurefabrikation als weniger rentabel überall durch die Schwefelerzeugung verdrängt worden.

In Widnesbury richtete man sich noch 1891 nur auf Schwefelsäure ein (ebend. S. 62), ging aber doch 1892 auf Schwefel über. In ganz England schätzt der amtliche Bericht die Schwefelerzeugung i. J. 1892 auf 31330 Tonnen, i. J. 1893 auf 35000 Tonnen. Das dafür angelegte Capital dürfte 200000 Pfd. Strl. weit übersteigen.

Die Behandlung sämmtlicher, in Europa im Leblanc-Verfahren entstehenden Rückstände nach Chance würde jährlich 180000 Tonnen Schwefel liefern.

Anhang.

Unterschwefligsaures Natron (Natriumthiosulfat, Antichlor).

Für die Darstellung dieses Salzes, dessen Beschreibung und Analyse S. 73 und 103 gegeben ist, ist eine große Anzahl von Methoden angegeben worden, welche jedoch hier nur ganz kurz erwähnt werden sollen, da es heut zu Tage doch so gut wie ganz aus Sodarückständen dargestellt wird, und hiermit die anderen Methoden auch dann nicht concurriren könnten, wenn sich der Verbrauch des Salzes vervielfachte. Sie haben also nur wissenschaftliches oder historisches Interesse bis zu dem Zeitpunkte, wo einmal das Leblanc-Verfahren völlig aufgegeben sein wird, und bis auch die riesigen Rückstandshalden aufgearbeitet sein werden, was wohl noch ziemlich lange dauern wird. Selbst dann käme auch noch der Gaskalk in Betracht (s. S. 788), auf den meist dieselben Methoden wie für Sodarückstand anwendbar sind.

A. Aus Schwefelnatrium und schwefliger Säure.

$$(2\,Na_2S + 3\,SO_2 = 2\,N_2S_2O_3 + S).$$

1. Nach Liebig (und Capaun) wird Aetznatronlauge mit Schwefel durch Kochen gesättigt und in die Lösung von Na_2S_5 so lange schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und nur SO_2, aber kein Na_2S mehr nachzuweisen ist (letzteres ist unbedingt nöthig für photographische Zwecke). Man filtrirt vom Schwefel ab, dampft ein und krystallisirt.

2. Anthon glüht 4 Thle. Natriumsulfat mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thln. Kohle, aber nicht bis zum Schmelzen, und setzt die angefeuchtete Masse einem Strome von schwefliger Säure aus, so lange noch etwas H_2S entweicht, laugt mit Wasser aus und läßt krystallisiren (Pharm. Centralbl. 1846, S. 418).

3. Stromeyer laugt das wie in 2. erhaltene Na_2S mit Wasser aus und leitet SO_2 in die Lösung (Polyt. Journ. **154**, 428).

4. Hierher gehört auch die von Kopp bei Sodarückständen vorgeschlagene Methode: dieselben mit 10 bis 15 Proc. Schwefel und 10 bis 15 Thln. Wasser zu kochen, in die Flüssigkeit unter fortwährendem (am besten durch Schaufelräder mechanisch erzeugtem) Umrühren schweflige Säure zu leiten und das entstehende Calciumthiosulfat durch Glaubersalzlösung zu zersetzen (Wagner's Jahresb. 1858, S. 93).

5. Bei Schaffner's Doppelkesselapparat zur Zersetzung der Schwefellaugen aus Sodarückständen werden durch die eingeleitete schweflige Säure die Polysulfide und Sulfhydrate des Calciums und Natriums in Thiosulfate verwandelt und entweder auf Schwefel oder nach Zusatz von Glaubersalz auf Natriumthiosulfat verarbeitet.

6. Moody patentirt am 2. Februar 1877 in England genau dasselbe Verfahren wie 1 bis 3; nur läßt er die Lösung des Schwefelnatriums durch einen Koksthurm herablaufen, in welchem Schwefligsäuregas von unten nach oben steigt.

Raynaud patentirte in England noch 1886 (Nr. 12255) wiederum dieses Verfahren, das er durch Zusatz von etwas Kalk und Schwefel verbessern will.

B. Aus Schwefelcalcium (suspendirt in Wasser) durch Kochen mit Braunstein stellten Donath und Müllner (Chem. Ind. 1888, S. 325) Thiosulfat dar, vermuthlich nach der Gleichung:

$$2\,CaS + 8\,MnO_2 + H_2O = CaS_2O_3 + Ca(OH)_2 + 4\,Mn_2O_3.$$

[Jedenfalls werden andere Oxydationsmittel, vor allem die atmosphärische Luft, dies auch thun; bei Schwefelnatrium ist nachgewiesen, daß man es durch Luft allein in Thiosulfat umwandeln kann, S. 530.]

C. Durch Behandlung von Sulfiten mit Schwefel.

1. Liebig leitete in Sodalösung SO_2 bis zur Sättigung, neutralisirte mit Soda, setzte mit Schwefel gesättigte Aetznatronlösung zu, filtrirte und dampfte zum Krystallisiren ab.

2. A. Lenz (Ann. Pharm. **40**, 94) beschreibt dasselbe Verfahren ohne wesentliche Abänderung.

3. Walchner (Ann. Pharm. **46**, 235) erhitzt ein Gemenge von 32 Thln. trockener Soda mit 10 Thln. Schwefel unter Umrühren bis zum Verglimmen, wodurch Natriumsulfit entsteht, löst in Wasser und kocht mit Schwefel.

4. Das von Fleck beschriebene Verfahren (Wagner's Jahresb. 1862, S. 205) ist wesentlich dasselbe; nur wird das Röstproduct mit kochender Lösung von Schwefel in Natronlauge versetzt.

5. Nach Schaffner (Privatmittheilung) können die nach seiner Methode entschwefelten Sodarückstände, welche sehr viel Calciumsulfit enthalten, durch Kochen mit Schwefel, Auslaugen des gebildeten Calciumthiosulfats und Zersetzen desselben mit Glaubersalz auf Natriumthiosulfat verarbeitet werden.

D. Aus Leblanc-Sodarückständen.

Aus Sodarückständen direct (d. h. ohne Kochen mit Schwefel oder Behandlung mit SO_2 u. dergl.) hat vermuthlich zuerst W. S. Losh das Natriumthiosulfat dargestellt. Sein Patent vom 6. Juli 1852 schreibt vor, den Sodarückstand eine Woche an der Luft liegen zu lassen, wobei sich salzige Auswitterungen zeigen, dann in eisernen Gefäßen auszulaugen, absitzen zu lassen, die klare Flüssigkeit in ein anderes Gefäß abzuziehen, und dort eine Lösung von kaustischem (?) oder kohlensaurem Natron zuzusetzen, bis sich das Natriumsalz gebildet hat. Dieses letztere wird dann durch Eindampfen der Lösung und Krystallisiren erhalten. Das Verfahren von Losh wurde in seiner Sodafabrik, den Walker Alkali Works bei Newcastle am Tyne, praktisch ausgeführt und lieferte

den größten Theil alles Thiosulfats, welches in England consumirt wurde, und zwar in chemisch reinem Zustande, bis die Fabrik 1875 einging.

Das Patent von Townsend und Walker (11. Dec. 1860; im Auszuge Wagner's Jahresb. 1862, S. 172) ging einen Schritt weiter als Losh, indem sie die Lösung der oxydirten Sodarückstände durch einen Koksthurm laufen ließen, in welchem ein aufsteigender Strom von Luft, zugleich mit Erwärmung durch etwas Dampf, die Oxydation der Polysulfide zu Thiosulfat befördern sollte. (Dieses im Princip völlig richtige Verfahren könnte einfacher und mit weniger Verlust, statt durch einen Koksthurm, durch Einblasen eines Luftstromes mit dem Körting'schen Gebläse u. dergl. ausgeführt werden. Nur müßte man ausmitteln, ob nicht dabei eine erhebliche Quantität $CaSO_3$ und $CaSO_4$ entsteht; gewöhnlich nimmt man dieses nicht an.) Die völlig oxydirte Lösung reagirt sauer; sie wird durch etwas Kalkmilch neutralisirt, auf 1,25 Vol.-Gew. eingedampft und durch Abklären gereinigt; sie enthält dann wesentlich Calcium- (und Natrium-)Sulfit und Thiosulfat. Ferner schreiben Townsend und Walker statt der Soda zum Zersetzen der Calciumthiosulfatlösung das billigere Glaubersalz vor, von welchem eine Lösung von 1,18 Vol.-Gew. so lange zugesetzt werden soll, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der etwas ausgewaschene Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Gyps, aber gemischt mit etwas alkalischen und erdigen Sulfiten und Thiosulfaten besteht (etwa 2 bis 5 Proc.), wird bei 100° getrocknet und liefert ein werthvolles Material für die Papierfabrikation, indem der Gyps darin als Füllstoff und die Sulfite und Thiosulfite als Antichlor dienen. Die von dem Niederschlage abgezogene Lösung wird auf 1,40 Vol.-Gew. concentrirt, wobei man Natriumthiosulfat mit etwas Sulfit nach dem Erkalten auskrystallisirt bekommt. Wenn man bis auf 1,65 Vol.-Gew. concentrirt, so erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einer festen Masse. Wenn man statt Glaubersalz die Sulfate von Magnesium, Kalium oder Ammonium zur Zersetzung des Calciumthiosulfats anwendet, so erhält man die Thiosulfate jener Metalle. Auch das Calciumthiosulfat und Sulfit kann man für sich oder nach dem Eindampfen zur Trockne (dabei zersetzt sich aber, wie wir unten sehen werden, das CaS_2O_3!) als Antichlor benutzen. Aus dem Rückstande vom Auslaugen des oxydirten Sodarückstandes, in welchem viel Calciumsulfit enthalten ist, kann man durch Kochen mit kaustischem Kali oder Natron die Sulfite dieser Basen erhalten.

Daß man die Ausbeute an Thiosulfaten durch passende Behandlung der Schwefellaugen ungemein vergrößern könne, ist schon in dem Patente von Jullion (9. Febr. 1861) und noch ausführlicher in demjenigen von Noble (6. Juli 1861) ausgesprochen. Theilweise hierher gehört auch das oben erwähnte Verfahren von Kopp, namentlich aber die Zersetzung in Schaffner's Doppelkessel. Letztere eignet sich aber natürlich nicht zur continuirlichen Fabrikation von Thiosulfaten, für welche man ja eine unabhängige Quelle von SO_2 haben muß; Schaffner behandelt auch in der That als besonderes Verfahren die gelben Schwefellaugen mit Pyritröstgasen (ähnlich wie Kopp die seinigen) bis sämmtliches Polysulfid und Sulfhydrat in Thiosulfat zersetzt ist, versetzt mit Glaubersalz und verfährt im Uebrigen wie Townsend und Walker. Sein anderes Verfahren (Kochen von entschwefelten Sodarückständen mit Schwefel) ist schon

a. v. S. angegeben. Er beschreibt das erste Verfahren und die Versuche, welche ihn dahin führten, in Polyt. Journ. 193, 42 und Wagner's Jahresb. 1869, S. 190. Die in dem Doppelkesselapparat, oder bei größerem Bedarf durch besonderes Einleiten von SO_2 in Schwefellaugen gewonnene Lösung wird, wenn sie überschüssige SO_2 enthält, erst durch vorsichtigen Zusatz von frischer Schwefellauge genau neutralisirt und mit der erforderlichen Menge von Glaubersalz versetzt, welche man ermittelt, indem man ein gewisses Volum der unterschwefligsauren Calcium- (und Natrium-) Lauge mit einer überschüssigen Menge von titrirter Sodalösung versetzt, den Niederschlag von Calciumcarbonat abfiltrirt und die überschüssige Soda zurücktitrirt; die verbrauchte Menge Soda wird auf Glaubersalz umgerechnet. Der Zusatz des letzteren erfolgt bei 75 bis 90°; zuletzt wird etwas Sodalauge zugegeben, weil sonst der Gyps nicht ganz ausfällt. Wenn die Lauge bei weiterer Verarbeitung noch Spuren von Schwefelverbindungen (durch Schwärzung von Bleipapier) zeigt, so setzt man eine sehr geringe Menge von saurem Natriumsulfit zu. Nach Abziehen von dem Gyps wird die Lösung bis 43° B. abgedampft und zur Krystallisation gestellt. Das Product dieser ersten Krystallisation wird als Antichlor für Papierfabriken und Bleichereien verkauft; für photographische Zwecke reinigt man es durch Auflösen und Umkrystallisiren in Thonschalen.

Der Verein Chemischer Fabriken zu Mannheim (Engl. Pat. Nr. 3072, 1882) mischt den Sodarückstand sogleich mit Natriumsulfat, läßt dann an der Luft verwittern, laugt aus, und verwandelt das Sulfid durch Einblasen von Luft und SO_2 in Thiosulfat.

Es ist öfters, namentlich auch von E. Kopp, vorgeschlagen worden, statt des Natriumsalzes das billigere Calciumsalz zu verwenden. Leider ist aber dieser Vorschlag nur in den ungemein seltenen Fällen durchführbar, wo die Verwendung des Productes gleich in der Sodafabrik selbst stattfinden soll, denn das Calciumsalz läßt sich nicht, wie das Natriumsalz, mit Leichtigkeit in eine transportfähige Form bringen; es zersetzt sich nämlich beim Eindampfen seiner Lösung in Calciumsulfit und Schwefel, und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösung wird (Kopp, Wagner's Jahresb. 1858, S. 93). Nur durch Abdampfen bei ganz gelinder Wärme kann man dieses vermeiden, und Krystalle von der Formel

$$CaS_2O_3 + 6\,H_6O$$

darstellen. Ein solches Abdampfen ist freilich viel kostspieliger als die Umsetzung in Natriumsalz. Ein Patent von J. C. Stevenson (18. März 1865; Wagner's Jahresb. 1865, S. 246) will diese Zersetzung durch Eindampfen in einer eisernen Vacuumpfanne vermeiden, analog der Zuckerfabrikation. Man soll bei einem Drucke von nur 12 bis 25 mm arbeiten, und bei einer Temperatur von 43° eindampfen, bis das Volumgewicht der Lösung 1,480 erreicht: die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle sollen im Wasserbade bei 43° bis zu einer Lauge von 1,450 aufgelöst und daraus nochmals krystallisirt werden.

Das Calciumthiosulfat würde vermuthlich auch nach diesem letzteren Verfahren eingedampft noch immer theurer als das Natriumsalz zu stehen kommen, wenn man die Zinsen und Reparaturen für den Apparat, die Kosten der Herstellung des Vacuums 2c. in Anschlag bringt. Aber selbst wenn es billiger wäre,

so würde es kaum viel in den Handel gebracht werden können, da es sich unter nicht bekannten Umständen öfters selbst in verschlossenen Gefäßen zu einer gelblich breiartigen Masse aus Schwefel und Calciumsulfit verwandelt; es müßte also immer möglichst frisch verwendet werden.

Ganz ähnlich wie aus Sodarückständen kann man das Salz auch aus Gaskalk darstellen.

Anwendungen des Natriumthiosulfats oder unterschwefligsauren Natriums (theilweise auch des Calciumsalzes). Hauptsächlich in der Photographie zum „Fixiren" der Positive; als „Antichlor" in der Papierfabrikation und Zeugbleicherei; zum Bleichen von Wolle, Stroh, Oelen, Elfenbein, Knochen, Haar 2c. (als Quelle von schwefliger Säure); als Antifermentationsmittel in der Zuckerfabrikation; als bequemes Entwickelungsmittel für schweflige Säure im Allgemeinen; zur Darstellung von Antimonzinnober und von gewöhnlichem Zinnober auf nassem Wege, als Mordant in manchen Fällen, z. B. nach Kopp als Aluminiumsalz, in der Wollen-, Seiden- und Kattunfärberei und dem Zeugdruck; bei der Fabrikation verschiedener künstlicher Farbstoffe; zur Reduction von Indigblau; in der Metallurgie (Extraction von Silber); zu Vergoldungs- und Versilberungsflüssigkeiten; als chemisches Reagens 2c.

Die Wirksamkeit des unterschwefligsauren Natrons als Antichlor habe ich genauer untersucht und es in Vergleich mit anderen als Antichlor verwendeten Mitteln (Natriumbisulfit und Ammoniak) gestellt (Ber. d. chem. Ges. 1879, S. 404).

Die Anwendung dieses Salzes zur Extraction von Gold- und Silbererzen hat neuerdings einige Bedeutung erlangt, und dürfte bei billigerem Preise desselben vielleicht allgemeiner werden.

Die Menge des im Jahre 1864 in England fabricirten unterschwefligsauren Natrons wurde auf 250 Tonnen geschätzt; in Außig allein wird fast ebenso viel dargestellt.

Nachträge.

Zu S. 17. Salz. Die Production der Vereinigten Staaten belief sich 1892 auf 1542000 Tonnen, 1893 auf 1452000 Tonnen.

Zu S. 28. Natürliches Sulfat. Die Production der Vereinigten Staaten belief sich 1892 auf 1524, 1893 auf 1219 Tonnen.

Zu S. 56. Natürliche Soda. Nach Engin. and Min. Journ. 1894, **58**, 173 befinden sich im Norden von China, auch unweit Peking, Auswitterungen von Salzen und Salzseen, aus denen nicht unbedeutende Mengen von Soda gewonnen werden, die zu Reinigungszwecken, in Färbereien und als Backpulver gebraucht wird. Das letztere spricht dafür, daß (wie man von vornherein annehmen konnte) hier nicht normales Natriumcarbonat, sondern ein saures Salz (Urao) vorliegt. Die rohen Auswitterungen enthalten daneben vorwiegend Chlornatrium und Natriumsulfat; es scheint, daß man durch Auslaugen, Concentration, Auskrystallisiren von Glaubersalz und Eindampfen der Mutterlaugen hieraus reinere Producte gewinnt, da manche der Handelssorten nur sehr wenig Na_2SO_4 enthalten, während andere allerdings sehr reich daran sind. Manche der a. a. O. gegebenen Analysen zeigen auch äußerst geringe Mengen von $NaCl$; da die Autorität für die Analysen fehlt, so wollen wir von einer Wiedergabe derselben hier absehen, um so mehr, als sie durch Nichterwähnung des sauren Carbonats verdächtig scheinen.

Zu S. 58. Natürliche Soda. Die Production der Vereinigten Staaten belief sich 1892 auf 2994, 1893 auf 2268 Tonnen.

Zu S. 72. Specifische Gewichte von Aetznatronlösungen. Die umstehende Tabelle von Pickering (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 545) giebt dafür neue, mit besonderer Sorgfalt ermittelte Werthe, für 15° C.

Zu S. 105. Verwerthung von Bisulfat aus der Salpetersäurefabrikation. Chatfield (Engl. Pat. Nr. 19530, 1893) neutralisirt eine wässerige Lösung des Bisulfats mit Ammoniakgas von der Destillation von Gaswasser und filtrirt. Wenn das Bisulfat normales $NaHSO_4$ war (was nie der Fall ist!), so enthält die Lösung nur 48 Proc. Ammoniumsulfat. Man concentrirt auf das specif. Gew. 1,38, wobei Na_2SO_4 ausfällt, das man aussoggt und umkrystallisirt, während die Mutterlauge nun reicher an Ammonium-

Proc. NaOH	Specif. Gewicht	Proc. NaOH	Specif. Gewicht	Proc. NaOH	Specif. Gewicht	Proc. NaOH	Specif. Gewicht
0	0,999180	13	1,144353	26	1,287990	39	1,424353
1	1,010611	14	1,155450	27	1,298877	40	1,434290
2	1,021920	15	1,166538	28	1,309708	41	1,441161
3	1,033109	16	1,177619	29	1,320496	42	1,453929
4	1,044317	17	1,188707	30	1,331213	43	1,463623
5	1,055463	18	1,199783	31	1,341879	44	1,473249
6	1,066602	19	1,210861	32	1,352472	45	1,482850
7	1,077733	20	1,221933	33	1,362991	46	1,492406
8	1,088856	21	1,233062	34	1,373453	47	1,501927
9	1,099969	22	1,244119	35	1,383815	48	1,511412
10	1,111069	23	1,255134	36	1,394092	49	1,520868
11	1,122165	24	1,266092	37	1,404279	50	1,530282
12	1,133250	25	1,277063	38	1,414363		

sulfat ist (65 Proc.). Oder man concentrirt auf specif. Gew. 1,275 bis 1,30 (kalt gemessen) und läßt abkühlen; hierbei krystallisirt Glaubersalz mit 10 aq. aus, und in der Mutterlauge bleibt ein 77 Proc. Ammoniumsulfat haltender Salzrückstand.

Die an Ammoniumsulfat reichen Mutterlaugen werden weiter verdampft, die jetzt ausfallende Mischung von Natrium- und Ammoniumsulfat wird ausgesoggt und mit Waschwässern von Glaubersalz verrührt, bis eine Lösung vom specif. Gew. 1,285 entsteht. Im Rückstande ist nun 88 Proc. Ammoniumsulfat auf 12 Proc. Natriumsulfat; hieraus kann man durch Aussoggen bei 1,38 specif. Gew. Ammoniumsulfat erhalten etc. (Dieses Verfahren wird sich wohl selten als lohnend erweisen.)

Zu S. 199. **Betrieb und Gestehungskosten von Sulfat und Salzsäure.** Die folgenden Angaben stammen aus den Büchern einer mitteleuropäischen Fabrik, welche Sulfat in **Bleipfannen** macht und in **Flammöfen** calcinirt (wonach das S. 159 darüber Gesagte, daß auf dem Continent Flammöfen für Natriumsulfat gar nicht mehr vorkämen, zu berichtigen ist).

Die Bleipfannen sind 2,10 bis 2,40 m lang, 1,50 m breit und 0,45 m tief; Bleistärke 15 mm. Die Flammöfen werden mit Koks geheizt. Eine Pfanne mit Ofen producirt in 24 Stunden in sechs Beschickungen 2500 kg Sulfat aus vorher getrocknetem Siedesalz. Ein Mann (Tagelohn 3 Frcs.) macht immer drei Beschickungen fertig. Das Salzsäuregas der Pfanne streicht zuerst durch etwa 30 Thonvorlagen von 180 Liter Inhalt, das des Ofens durch vier Steintröge, beide zusammen dann durch einen 12 m hohen Koksthurm. Die Condensation ist gut. Die Säure verläßt den Koksthurm mit 14 bis 16° B.

Das Ausbringen aus 100 Thln. feuchtem (8 bis 10 Proc. Wasser haltendem) Siedesalz ist 108 Thle. 97 proc. Sulfat, und 125 bis 130 Thle. Salzsäure von 20° B. Die Gestehungskosten von 100 kg betragen:

	1890			1891		
	Menge kg	Preis pro Tonne	Betrag Frcs.	Menge kg	Preis pro Tonne	Betrag Frcs.
Siedesalz (feucht) . . .	90,70	14,66	1,33	92,76	14,66	1,36
Schwefelsäure 60° B. .	92,74	32,50	3,01	94,83	32,50	3,08
Kohle	19,15	15,15	0,29	17,36	15,55	0,27
Koks	19,43	30,50	0,59	20,19	26,00	0,52
Arbeitslohn	—	—	0,47	—	—	0,44
Reparaturen	—	—	0,45	—	—	0,45
Generalkosten	—	—	0,60	—	—	0,60
			6,74			6,72
Abzüglich:						
Salzsäure 20° B. . . .	125	21,50	2,68	128	21,50	2,75
			4,06			3,97

Zu S. 330. **Condensation der Salzsäure durch die Lunge-Rohrmann'schen „Plattenthürme".** Aus einer gerade vor Abschluß dieses Bandes beendigten Abhandlung von G. Lasche, Betriebsleiter der Fabrik E. Matthes und Weber[1]) in Duisburg (veröffentlicht in Zeitschr. f. angew. Chem. Oct. 1894) sei Folgendes mitgetheilt, mit einigen eigenen Bemerkungen.

Ein Sulfatofen jener Fabrik zersetzt gewöhnlich in 24 Stunden 4250 kg Steinsalz in zehn Operationen, und ist mit folgender Condensationseinrichtung versehen. Die Pfannengase und Muffelgase gehen getrennt durch je einen 400 mm weiten Rohrstrang von 8 bis 9 m Länge nach je einem leeren Thurme von 3 bis 4 m Höhe und 900 mm Durchmesser, in welchen Thürmen sich etwas, stark schwefelsäurehaltige, „Lecksäure" condensirt; dann in einen anderen Thurm 5 m hoch und 900 mm weit, mit Koksfüllung, um auf Wunsch das Gas mittelst schwacher Salzsäure waschen und kühlen zu können (welche Berieselung jedoch während der Versuchsmonate nicht stattfand), hierauf durch eine leere Thonflasche in je sechs eigentliche Thonvorlagen von 300 Liter Inhalt mit Aufsatzröhren und dann (nach einer Gesammtlänge der Vorkühlung von etwa 40 m) in den „Plattenthurm", bestehend aus neun Cylindern von 900 mm Lichtweite und 1 m Höhe, von denen die drei untersten über dem Bodencylinder 60 Lunge-Rohrmann'sche Siebplatten enthalten; darüber kommt ein leerer Cylinder, dann zwei mit Koks (der auf einem Thonroste liegt) gefüllte Cylinder und endlich zwei leere Cylinder, wie es die Skizze Fig. 297 (a. f. S.) zeigt.

Die dicht auf einander geschliffenen Trägerringe für die Platten sind 50 mm hoch; sie besitzen, wie Fig. 298 zeigt, einen Vorsprung, auf dem die 675 mm

[1]) Deren Besitzer, Herrn Richard Curtius, die Veranlassung zur Anstellung der betreffenden Versuche zu verdanken ist.

im Durchmesser haltenden Platten aufliegen. Die untersten 15 Platten jedes Thurmes haben Löcher von 12 mm, die nächsten 35 solche von 7 mm, die zehn obersten solche von 6 mm Durchmesser. Der Zwischenraum zwischen dem Cylindermantel und den (einen inwendigen, fast gasdichten Cylinder bildenden) Ringen ist mit Kieselsteinen ausgefüllt. Auf dem Deckel des Thurmes befindet sich ein Wasservertheiler; der darunter befindliche Muffenansatz führt zu einer zugleich für die Zugregulirung dienenden Laterne und dann zu einem in den Schornstein mündenden Canal.

Fig. 297.



Fig. 298.

Anfänglich wurde versucht, ohne die sechs Thonvorlagen vor jedem Thurme zu arbeiten, aber dies erwies sich (wie vorauszusehen) unstatthaft, da die Säure in der Stärke zwischen 4 und 21° B., und in der Temperatur zwischen 30 und 60° C. schwankte. Nach Einschaltung der Thonflaschen verringerten sich die Schwankungen der Stärke auf 19,9 bis 20,5°; im Mittel war sie 20,2° B. bei 15° C.

Es war die Einrichtung getroffen, vermittelst einer durch einen Kautschukstopfen geführten Glasrinne Proben der vom Koks herabfließenden, also noch nicht durch die Platten gegangenen Säure auffangen zu können. Merkwürdigerweise zeigte diese bei dem Pfannenthurme 14 bis 19,6° (im Mittel 16,9°), bei dem Muffelthurme 9 bis 15,5° (im Mittel 12,3° B.). Selbstverständlich konnte nicht eine solche Menge von Säure der Condensation auf den Platten entgangen sein, und ebenso wenig konnten die 2 m hohen Kokssäulen so viel condensirt haben; vielmehr mußte eine große Menge von schon condensirter Säure durch den Zug mechanisch condensirt und ebenso mechanisch durch den Koks zurückgehalten worden sein. Die Temperatur der in die erste Thonvorlage eintretenden Gase war beim Pfannenstrange 15 bis 55, im Mittel 34°, beim Muffelstrange 15 bis 59°, im Mittel 42°, am höchsten immer gegen Ende jeder Operation; beim Eintritt in den Thurm beim Pfannenstrange 14 bis 37° (24°), beim Muffelstrange 16 bis 38° (28°). Die aus der ersten Thonvorlage ablaufende Säure zeigte beim Pfannenstrange 17,9 bis 20,90, im Mittel 19,8° B., beim Muffelstrange 19 bis 21,4°, im Mittel 20,1° B.; zwischen den Thürmen und den ihnen nächsten (sechsten) Vorlagen bei der Pfanne 17,2 bis 20,0°, im Durchschnitt 18,6°, bei der Muffel 16,7 bis 20,0°, im Durchschnitt 18,3° B. Während des Octobers 1893 wurden 281 Chargen à 425 kg

Steinsalz = 119425 kg durchgesetzt, welche 218829 kg Salzsäure von 20° B. = 183,2 Proc. des zersetzten Steinsalzes lieferten, also ein mit 100 Bombonnes und zwei Koksthürmen kaum besser (in der That nie! vergl. S. 346, wo die für Plattenthürme angegebene Zahl sich eben auf den vorliegenden Fall bezieht) erreichtes Ausbringen.

Die Temperatur der Austrittsgase betrug 30 bis 40°; sie zeigten beim Pfannenthurme 1,08 bis 5,44, im Mittel 2,84 g, beim Muffelthurme 3,36 bis 16,5, im Mittel 10,3 g Gesammtsäure pro Cubikmeter, berechnet als SO_3, aber dies schließt die aus den Koks abgegebene SO_2 (und noch vorhandene wirkliche SO_3!) ein, welche von den englischen Alkaliinspectoren nicht mit eingerechnet werden; auch entnehmen diese die Gasproben für Gesammtsäure aus dem Hauptkamin, so daß man die hier gegebenen Zahlen mit denen auf S. 328 und 344 mitgetheilten gar nicht vergleichen kann, abgesehen von der Unsicherheit solcher Einzelbestimmungen. In der That erweist das Gesammtausbringen an Salzsäure in mehrmonatlichem Betriebe, daß bei diesem Plattenthurmsysteme unbedingt weniger Säure als bei irgend einem anderen in den Kamin gelangen konnte.

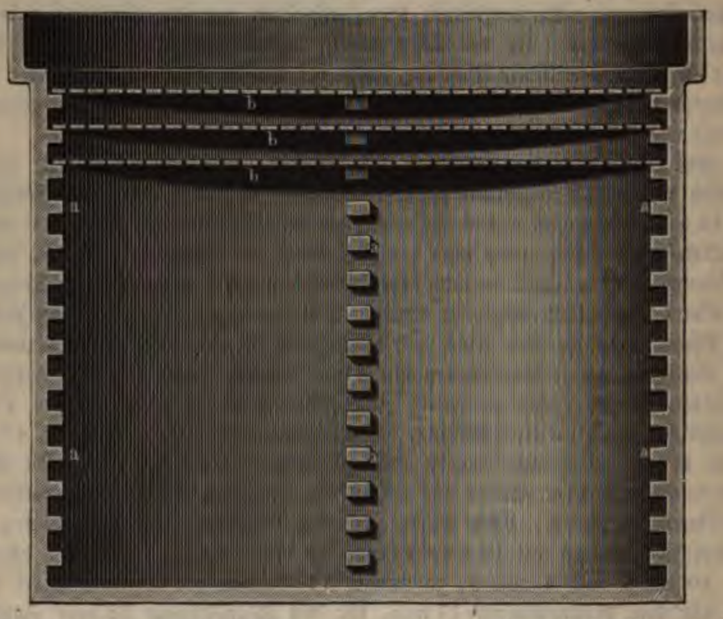
Bei Entfernung der Koksschicht wurden nur ungenügende Resultate erzielt, nämlich auch nach Verbesserung der Wasservertheilung nur 169,6 Proc. Salzsäure von 19,5° B. (was immer noch besser ist, als viele Fabriken erhalten!); die besten Resultate ergaben sich, wenn man den Zug durch die Laterne so regulirte, daß in der Leitung aus den Thürmen nach dem Schornstein am Anemometer eine Saugung von 6 mm Wassersäule angezeigt wurde. Da nun augenscheinlich die 60 Platten pro Thurm ohne die 2 m Koks noch nicht genügten, so versuchte man zunächst eine Erhöhung um je drei Platten mit 5 mm-Löchern, mußte dies aber aufgeben, weil diese kleinen Löcher zu wenig Zug gaben und das Gas aus den Oefen herausstieß. Auch bei einer Füllung von 15 Platten mit 12 mm-Löchern, 40 mit 7 mm und 9 mit 6 mm-Löchern (also zusammen 64 Platten) betrug die Ausbeute nur 169,3 Proc. Säure von 19,55° B., was man der starken Erwärmung im Thurme zuschrieb. Nun wurde noch mit folgender Zusammenstellung gearbeitet: 15 Platten mit 12 mm-Löchern, 40 mit 7 mm, 5 mit 6 mm, darüber noch 10 mit 7 und 1 mit 6, zusammen 71 Platten pro Thurm, wobei man aber für den Pfannenthurm 17 mm, für den Muffelthurm 12 mm Zughöhe des Wassers im Anemometer nehmen mußte. Die Ausbeute stieg nun auf 177,7 Proc. Salzsäure von 19,7° B. (Pfannenstrang 18,2 bis 19,9°, Muffelstrang 18,8 bis 20,2° B.), wobei direct aus den Thürmen die Säure mit durchschnittlich 17,7° bezw. 14,4° ablief.

Lasche schließt, daß sich die 2 m hohe Kokssäule durch die neu hinzugefügten 11 Platten nicht gut ersetzen lasse, obwohl sie an sich doch weitaus weniger Condensationswerth als diese Platten hat, daß aber der in Fig. 297 abgebildete Thurm (also 60 Platten, wovon jedoch die untersten 15 mit 12 mm-Löchern so gut wie unwirksam waren, mit einem 2 m hohen Koksaufsatze) allen Ansprüchen genügt. Er setzt hinzu, daß jedenfalls auch mit Platten allein ein günstiges Resultat erreicht werden würde, wenn man statt der untersten 15 Platten mit 12 mm-Löchern solche mit 7 oder 6 mm-Löchern anwende, da man im Be-

reiche der ersteren (welche fast gar kein „Fleisch“ haben) gar keine Temperaturerhöhung fand, also hier so gut wie gar keine Condensation stattfand. — Man kann hinzufügen, daß die, schon bei den oben beschriebenen Thürmen so günstigen Resultate jedenfalls noch besser ausfallen werden, wenn man, wie es in neuester Zeit durch ein Zusatzpatent von Lunge und Rohrmann ermöglicht wird, Thürme von weiterem Querschnitt und ohne die inneren Ringe errichtet, welche der Abkühlung sehr im Wege stehen, da bisher nicht nur eine doppelt so dicke Thonschicht, sondern auch eine stationäre Luftschicht zwischen Ringen und Cylindermantel vorhanden ist.

Die Duisburger Versuche haben mit voller Sicherheit erwiesen, daß meine von Hurter so stark angezweifelte Behauptung (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem.

Fig. 299.



1893, S. 333), wonach ein Plattenthurm die 10- bis 20fache Condensationswirkung wie der gleiche Rauminhalt eines Koksthurmes besitzt, vollauf berechtigt war. Selbst wenn wir die, in der That ganz unwirksamen untersten 15 Platten mit 12 mm-Löchern voll anrechnen, ist der in den Platten eingenommene Thurmraum nur 0,7 m weit und 3 m hoch, beträgt also pro Thurm 1,03 cbm oder für beide Thürme zusammen 2,06 cbm, d. h. bei der dortigen Wochenproduction von 30 Tonnen rund 0,07 cbm pro Wochentonne. In England ist der Durchschnitt des Condensationsraumes in guten Fabriken (vergl. oben S. 328) etwa 1,5 cbm zu rechnen. Der in Duisburg angewendete Koksraum, der natürlich nicht mehr als sonst wirken kann, beträgt $2 \times 0,34 \times 2$ m = 1,36 cbm, oder pro Wochentonne 0,045 cbm. Ziehen wir dies von obigen 1,5 ab, so bleiben zur Vergleichung mit unseren 0,07 cbm Plattenthurmraum noch immer 1,455 cbm

Koksthurmraum, also in der That über dem Zwanzigfachen. Und dies, obwohl, wie bemerkt, die Duisburger Thürme recht ungenügende Luftkühlung hatten, was in Zukunft fortfallen wird. Letzteres giebt übrigens einen neuen Beleg für meine oben S. 410 geäußerte Anschauung, wonach man äußerst vorsichtig mit der Anwendung mathematischer Deductionen auf technische Processe sein sollte, denn nach Hurter's, auf S. 258 wiedergegebenen Ausführungen würde die Vorkühlung der Gase recht wenig nützen, und müßte fast alles durch einen langen Aufenthalt derselben bei und nach der Condensation im Koksthurme selbst erreicht werden, während doch die vergleichsweise winzigen Duisburger Plattenthürmchen trotz ihrer für die Ausstrahlung der Wärme nach außen so ungünstigen Einrichtung eine bessere Condensation als die mächtigsten Koksthürme ergaben.

Die oben auf den eigentlichen Plattenthurm aufgesetzte Koksschicht von 2 m Höhe ist allerdings sehr nützlich und empfehlenswerth; sie bewirkt bessere Wasser-

Fig. 300.



vertheilung und verhütet das Wegblasen des Speisewassers nach dem Abzugsrohre hin, sowie das mechanische Fortreißen von schon condensirter Säure durch den Zug.

Die neue Construction der für die Plattenthürme bestimmten Cylinder (3. Zusatz zu Lunge und Rohrmann's Deutsch. Pat. Nr. 35126, angemeldet 1894) ist in Fig. 299 gezeigt, und beruht darauf, daß statt der ringförmigen Träger, die ganz fortfallen, an den Cylindern für jede Platte vier kurze Ansätze *aa* angebracht sind, auf denen die Platten aufruhen. Die Platten *bb* sind mit entsprechenden kleinen Einschnitten versehen, um sie in den Cylinder einlassen zu können; auf der gewünschten Höhe angekommen, dreht man sie etwas seitlich, so daß sie nun von den Ansätzen *aa* getragen werden, worauf man, um keine falschen Gascanäle zu bilden, die Einschnitte in der in Fig. 300 gezeigten Weise durch besondere keilförmige Einsatzstücke ausfüllt.

Zu S. 337. Absorption von Salzsäure. Selbstverständlich kann man auch metallisches Eisen, oder andere sich ähnlich verhaltende Metalle in passender Vertheilung zur Absorption der letzten Spuren von Salzsäure aus Gasen anwenden. So wird z. B. bei Gebrüder Schnorf in Uetikon metallisches Zinn angewendet, selbstverständlich unter Verwerthung des sich bildenden Zinnchlorürs.

Alphabetisches Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

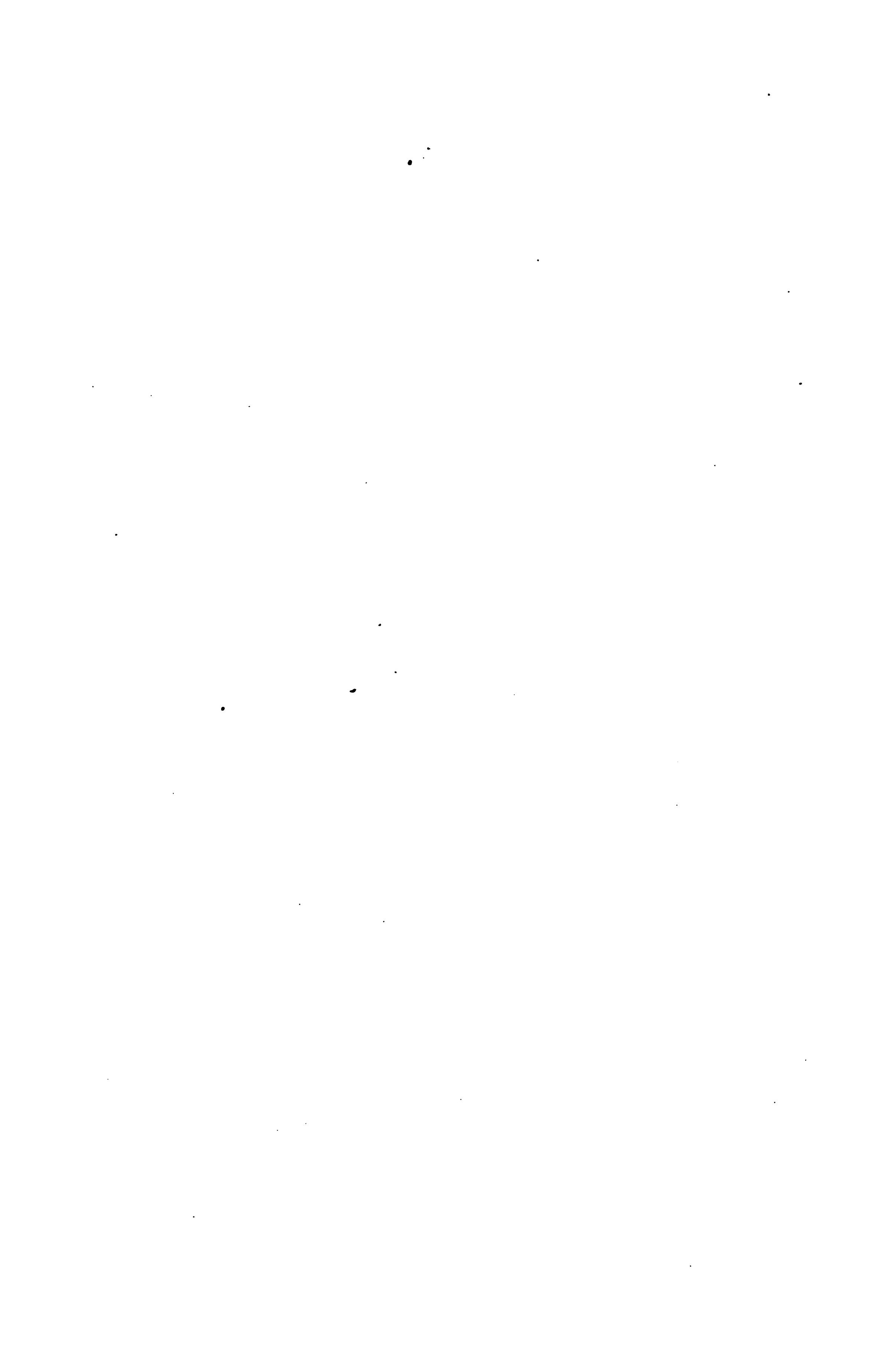
Z.

Druckfehler.

Seite 63, Zeile 4 von unten statt 0,487 g lies: Lösliches insgesammt 0,470 g.

Seite 63, Zeile 17 statt 3,317 lies: 3,137.

Seite 66, Zeile 1 von unten statt 100,21 — 100,21 lies: 100,21 — 100,07.




C139 Lunge, G. 86666
S6L9 Handbuch der Soda-
v.2 industrie.
1894
NAME
DATE DUE

Druckfehler.

Seite 63, Zeile 4 von unten statt 0,457 g lies: Lösliches insgesammt 0,470 g.

Seite 63, Zeile 17 statt 3,317 lies: 3,137.

Seite 66, Zeile 1 von unten statt 100,21—100,21 lies: 100,21—100,07.



